

[Reference 5 cited against Japanese Patent Application 2005-026950]

Laid-Open Japanese Patent Application H05-271188 A

Laid-Open Date: October 19, Year of Heisei-05 (1993)

Int. Cl.5: C07D207/412, C10L1/22, C10M133/16, -133/56//C10N30:04

Number of Inventions: 5 (Gazette in total 31 pages)

Japanese Patent Application H04-295385

Division of Japanese Patent Application S60-160021

Filing Date: July 19, Year of Showa-60 (1985)

Priority: (31) 632777, (32) July 20, 1984, (33) US

(31) 722939, (32) April 12, 1985, (33) US

Applicant: Chevron Research Co.

Inventors: Robert H. Wollenberg, Frank Plavac, Timothy R. Erdman (all of  
US)

Title of Invention: PREPARATION OF MODIFIED SUCCINIMIDE

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271188

(13)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl.<sup>\*</sup>  
C 07 D 207/412  
C 10 L 1/22  
C 10 M 133/16  
133/58  
// C 10 N 30:04

識別記号 序内整理番号  
7019-4C  
C 6958-4H  
7419-4H  
7419-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 発明の数5(全31頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-295385  
(22)分割の表示 特願昭60-180021の分割  
(22)出願日 昭和60年(1985)7月19日

(31)優先権主張番号 6 3 2 7 7  
(32)優先日 1984年7月20日  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 7 2 2 9 3 9  
(32)優先日 1985年4月12日  
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 592228907  
シェブロン リサーチ コンパニー  
アメリカ合衆国カリフォルニア州サンフランシスコ マーケットストリート 555  
(72)発明者 ロバート エッチ ウォレンバーグ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州サンラ斐アエル ミノー コート 20  
(72)発明者 フランク ブラバッタ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州ノバート  
エッチ レーン 152  
(74)代理人 弁理士 浅村 啓 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】変性こはく酸イミドの製造方法

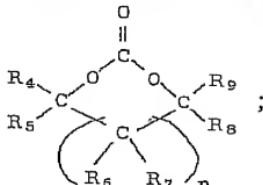
(57)【要約】

【目的】ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの第一または第二アミノ基を変性したこはく酸イミドを提供する。

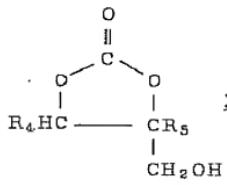
【構成】第一アミノ基又は第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドと環状カーボネートを、該環状カーボネート対該こはく酸イミドの塩基性窒素のモル比0、2:1~10:1、温度0~250°Cの温度で接触させ、該こはく酸イミドの第一アミノ基又は第二アミノ基をカーバメイト結合に変換する。

## 【特許請求の範囲】

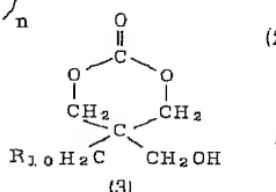
【請求項1】 少なくとも一個の第一アミノ基または第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドと環状カーボネートを、該環状カーボネート対該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素のモル比0.2:1~10:1、温度0~250°Cで接触させて反応させ、該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの前記第一アミノ基\*



(1)

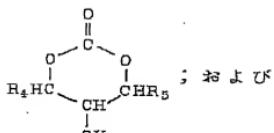


(2)

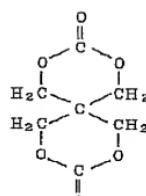


(3)

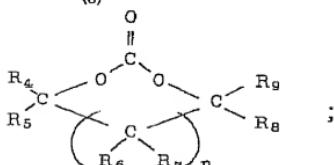
## 【化1】



(4)



(5)



(式中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は水素または炭素原子1~2個のアルキルから独立に選ばれ；R<sub>10</sub>はヒドロキシまたは水素で；またnは0乃至1~40の整数)で表わされるカーボネートから成る群から選ばれる請求項1の製造方法。

【請求項4】 環式カーボネートが  
【化3】

で表わされるものである請求項1の製造方法。

【請求項5】 nがゼロでR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が水素で、またR<sub>9</sub>は水素またはメチルである請求項4の製造方法。

トである請求項5の製造方法。

【請求項7】 環状カーボネートがプロピレンカーボネートである請求項5の製造方法。

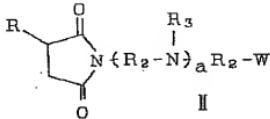
【請求項8】 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素に対する環式カーボネートのモル比が0.5:1~5:1である請求項1の製造方法。

【請求項9】 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素に対する環式カーボネートのモル比が1:1~3:1である請求項1の製造方法。

【請求項10】 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素に対する環式カーボネートのモル比が約2:1である請求項1の製造方法。

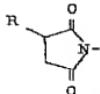
【請求項11】 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドが式I:

【化4】



(式中、Rは炭素原子約10~300個を含むアルケニルまたはアルキル基で；R<sub>3</sub>は炭素原子2~10個のアルキレンで；R<sub>2</sub>は水素または炭素原子1~6個の低級アルキルで；aは0~10の整数で；またWは-NH<sub>2</sub>または基：

【化5】



(式中Rは炭素原子約10~300個を含むアルケニルまたは基：



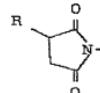
(式中、R<sub>14</sub>は独立して炭素原子1~20個のハイドロカルビルから選択され；R<sub>15</sub>は炭素原子1~20個のヒドロキシハイドロカルビルで；R<sub>16</sub>は炭素原子1~20個の2価のハイドロカルビル基で；mは1~10の整数であり；またnは1~300の整数である)からなる群から選ばれるものである請求項14の製造方法。

【請求項18】 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドが式I:

【化8】

\* またはアルキル基である、ただし、Wが

【化6】



ならばaはゼロでなく、R<sub>3</sub>の少なくとも一つが水素である)で表わされるものである請求項1の製造方法。

【請求項12】 Rが炭素原子12~100個のアルケニルまたはアルキル基である請求項11の製造方法。

【請求項13】 R<sub>3</sub>が炭素原子2~6個のアルキレン、aが1~6の整数、R<sub>2</sub>が水素である請求項11の製造方法。

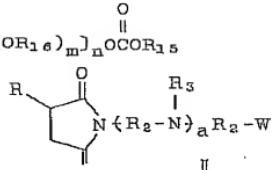
【請求項14】 少なくとも一個の第一アミノ基または第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドと線状モノーまたはポリカーボネートを、該カーボネートの各々のかーべネート結合対該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの塩基性アミン窒素のモル比0.1:1~5:1、温度0~250℃で接触させて反応させ、該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの前記第一アミノ基又は第二アミノ基の少なくとも一つをカーバメイト結合に変換することを特徴とする、変性ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの製造方法。

【請求項15】 温度が100~200℃である、請求項14の製造方法。

【請求項16】 ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドのアルケニルまたはアルキル基が炭素原子10~300を有するものである請求項14の製造方法。

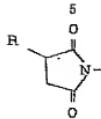
【請求項17】 線状モノーまたはポリカーボネートが

【化7】



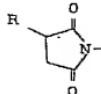
\* (式中、Rは炭素原子約10~300個を含むアルケニルまたはアルキル基で；R<sub>3</sub>は炭素原子2~10個のアルキレンで；R<sub>2</sub>は水素または炭素原子1~6個の低級アルキルで；aは0~10の整数で；またWは-NH<sub>2</sub>または基：

【化9】



(式中Rは炭素原子約10～300個を含むアルケニルまたはアルキル基である；ただし、Wが

【化10】



ならばaはゼロでなく、R<sub>a</sub>の少なくとも一つが水素である)で表わされるものである請求項14の製造方法。

【請求項19】 Rが炭素原子12～100個のアルケニルまたはアルキル基である請求項18の製造方法。

【請求項20】 R<sub>a</sub>が炭素原子2～6のアルキレン、aが1～6の整数、R<sub>b</sub>が水素である請求項18の製造方法。

【請求項21】 (a) アルケニル又はアルキルこはく酸無水物とポリアミンを、アルケニル又はアルキルこはく無水物対ポリアミンのモル比1：1～2：1、温度0～250℃で接触させて反応させ、少なくとも一個の第一アミノ基又は第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドを製造し、(b) 得られた少なくとも一個の第一アミノ基又は第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドと環状カーボネートを、該環状カーボネート対アルケニル又はアルキルこはく無水物のモル比0.1～1.0：1、温度0～250℃で接触させて反応させ、該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの前記第一アミノ基又は第二アミノ基の少なくとも一つをカーバメイト結合に変換し、得られた変性こはく酸イミドを該こはく酸イミドに対して0.1～1.0当量のホウ素化合物と反応させて該こはく酸イミドのホウ素化合物を製造することを特徴とする、変性ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの製造方法。

【請求項22】 アルケニルまたはアルキルこはく酸無水物のアルケニルまたはアルキル基が炭素原子10～300個の炭素原子を有するものである請求項21の製造方法。

【請求項23】 ポリアミンがアミン窒素原子2～12個および炭素原子2～40個を有するものである請求項21の製造方法。

【請求項24】 ポリアミンがアミン窒素原子2～12個および炭素原子2～24個を有するポリアルキレンポリアミンである請求項23の製造方法。

【請求項25】 環状カーボネートがエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートから選ばれるものである請求項21の製造方法。

【請求項26】 少なくとも一個の第一アミノ基又は第

10

二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドと環状カーボネートを、該環状カーボネート対該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素のモル比0.2～1～10：1、温度0～250℃で反応させて該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの前記第一アミノ基又は第二アミノ基の少なくとも一つをカーバメイト結合に変換し、得られた変性こはく酸イミドを該こはく酸イミドに対して0.1～1～10当量のホウ素化合物と反応させて該こはく酸イミドのホウ素化合物を製造することを特徴とする、変性ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの製造方法。

【請求項27】 (a) アルケニル又はアルキルこはく酸無水物とポリアミンを、アルケニル又はアルキルこはく無水物対ポリアミンのモル比1：1～2：1、温度0～250℃で反応させ、少なくとも一個の第一アミノ基又は第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドを製造し、(b) 得られた少なくとも一個の第一アミノ基又は第二アミノ基を有するポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドと環状カーボネートを、該環状カーボネート対アルケニル又はアルキルこはく無水物のモル比0.1～1～10：

1、温度0～250℃で反応させ、該ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの前記第一アミノ基又は第二アミノ基の少なくとも一つをカーバメイト結合に変換し、得られた変性こはく酸イミドを該こはく酸イミドに対して0.1～1～10当量のホウ素化合物と反応させて該こはく酸イミドのホウ素化合物を製造することを特徴とする、変性ポリアミノアルケニル又はアルキルこはく酸イミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は潤滑油中の分散剤および/または清浄剤(洗浄剤)として有用である添加剤の製造方法に関する。特に、本発明はこはく酸イミドのアミノ基窒素の一個以上をハイドロカルビルカーバメート、ヒドロキシドロカルビルカーバメートまたはヒドロキシボリオキシカルキレンカーバメートに転換させることにより、変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを製造する方法に関する。本発明の方法により得られる変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは潤滑油に用いられると改良された分散特性および/または清浄特性を有する。この変性こはく酸イミドはまた燃料中の清浄剤および/または分散剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは從前からアルキレンオキシドで変成され、そのポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ醇導体が製造されてきた。これらアルキレンオキシド処理のこはく酸イミドは

30

40

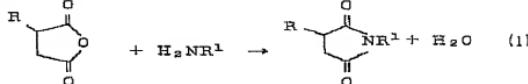
50

潤滑油に対する添加物として表示されている（米国特許第3, 373, 111号および第3, 367, 943号参照）。

【00003】米国特許第2, 991, 162号には、N-アルキルプロピレンジアミンをエチレンカーボネートと反応させカーバメートと尿素化合物より成る二成分系清浄剤添加物を生成することによって得られるガソリン用気化器清浄添加剂が開示されている。米国特許第3, 652, 240号にはアミノアミドとエチレンカーバメートとの反応によって生成されたカーバメートである炭化水素燃料用気化器清浄添加剂が開示されている。

【00004】キャロル (Carrol) らの米国特許第4, 450, 381号は燃料安定剤としてモノーまたはビス-こはく酸イミドの藤酸誘導体を開示している。キャロルらの米国特許第4, 482, 464号はグリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシメチルプロピオン酸および2, 2'-ビスヒドロキシメチルプロピオン酸から選択されるヒドロキシアルキレンカルボキシル酸で処理することによって変性されたこはく酸イミドを開示している。米国特許第4, 482, 464号のこれら変性こはく酸イミドは潤滑油添加剤として開示されている。

【00005】米国特許第4, 490, 154号はアルケニル



【00009】(式中、Rは10～300個の炭素原子のアルケニルまたはアルキル基で、R<sup>1</sup>はポリアミン（複数のアミノ基を有する化合物）の残基である。)に示されるポリアミンと反応させて調製される。

【00100】一般にこはく酸イミドのアルケニルまたはアルキル基は10～300個の炭素原子である。本発明により得られる変性こはく酸イミドは炭素原子20個未満のアルケニルまたはアルキル基に対しても良好な清浄特性を有するが分散性はアルケニルまたはアルキル基が少なくとも炭素原子20個である時に増強される。従つて、好ましい態様においてはこはく酸イミドのアルケニルまたはアルキル基は少なくとも炭素原子20個である。

【00111】本発明に用いられるこれらアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは数多くの参考文献に開示されており、当技術分野において周知である。こはく酸イミドの基本的型態と「こはく酸イミド」なる術語の周辺の関連物質は、米国特許第2, 992, 708号；第3, 018, 291号；第3, 024, 237号；第3, 100, 673号；第3, 219, 666号；第3, 172, 892号および第3, 272, 746号に表示されており、それらの開示するところを本明細書中

\* ニルサクシニルポリグリコールカーボネートエステル含有の熱剤を堆積物制御添加剤として開示している。米国特許第3, 216, 936号は脂肪族アミン、ポリマー置換こはく酸および脂肪族モノカルボキシル酸から調製される製品を開示している。しかしこれらの特許には、本発明のやり方でこれらポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸を変性するという表示はなされていない。

#### 【00006】発明の要旨

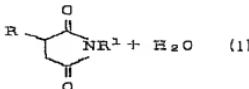
- 10 第一级または第二級アミノ基を有するポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドをカーボネートと反応させて、第一級または第二級アミノ基の少なくとも一つの窒素がハイドロカルビルオキシカルボニル、ヒドロキシハイドロカルビルオキシカルボニルまたはヒドロキシポリ（オキシアルキレン）オキシカルボニルで置換された変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを作ることができることが今見出された。

#### 【00007】本発明の詳細な説明

- 本発明において原料として用いるポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドはアルケニルまたはアルキル無水こはく酸を下記反応（1）：

#### 【00008】

#### 【化11】



に参考として引用する。「こはく酸イミド」なる語はアミド、イミドおよびこの反応によってまた生成されるアミジン種の多くを包含するものと当技術分野では理解されている。しかし主な生成物はこはく酸イミドであり、この語は上記反応（1）に示されるようなアルケニル置換こはく酸またはその無水物とポリアミンとの反応の生成物を意味するものとして、一般には受け入れられて来ている。本明細書中に用いられているように、この用語に含まれているのはアルケニルまたはアルキルモノー、ビス-こはく酸イミドおよび他の高次同族体である。

#### 【00102】A(1) 無水こはく酸

- 40 ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応によるアルケニル置換無水こはく酸の調製は、例えば米国特許第3, 018, 250号および第3, 024, 195号に記載されている。このような方法は、ポリオレフィンと無水マレイン酸との熱反応および塩素化ポリオレフィンのようないわゆるハロゲン化ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応を包含する。アルケニル置換無水こはく酸の還元は対応するアルキル誘導体を生成する別法として、アルケニル置換無水こはく酸は本明細書中に参考として全部引用されている米国特許第4, 388, 471号および第4, 450, 281号に記載のように調製することがで

きる。

【0013】無水マレイン酸との反応に用いられるポリオレフィンポリマーは例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンおよびベンゼンのC<sub>1</sub>乃至C<sub>6</sub>モノーオレフィンを主とする重合体である。この重合体はポリイソブチレンのような単独重合体でも、エチレンとプロピレン、ブチレン、またイソブチレン、などの共重合体のような、2個以上のオレフィンの共重合体でもよい。他の共重合体は、例えば1～20モル%の少ない方の量のコポリマー単量体がC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>非共役ジオレフィン、例えばイソブチレンとブタジエンのコポリマーまたはエチレン、プロピレンと1, 4-ヘキサジエンなどのコポリマーであるものを包含する。

【0014】ポリオレフィン重合体、すなわち前記Rで示されるアルケニルまたはアルキル基部分は通常約10～200個の炭素原子を含む。さらにより望ましくは12個～100個の炭素原子であり、最も望ましくは20～100個の炭素原子ではあるが。

【0015】オレフィンポリマーの特に望ましい群はポリブテンより成りこれらは一つ以上の1-ブテン、2-ブテンおよびイソブテンの重合によって調製される。特に望ましいのは、イソブテン誘導の単位を実質的な比率で含有するポリブテンである。ポリブテンは少量のブタジエンを含有してもよいがブタジエンはポリマーに用いてもよく、用いててもよい。ポリマー中の単位の80%、望ましくは少なくとも90%をイソブテンが含有していることが最も多い。これらのポリブテンは当業者には周知の、商業的に容易に入手可能な物質である。これらの物質に関する開示は例えば米国特許第3, 215, 707号、第3, 231, 587号、第3, 515, 669号および第3, 579, 450号に見出され、又米国特許第3, 912, 764号にも同様に見出される。上記の特許は好適なポリブテンを開示するものとして参考として本明細書に入れられるものとする。

【0016】ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応に加えて他の多くのアルキル化炭化水素がアルケニル無水こはく酸を製造するために無水マレインと一緒に同様に用いることができる。他の好適なアルキル化炭化水素は環式、直鎖式、側鎖式および内部またはアルファーオレフィンで100～4, 500の範囲の分子量のものを包含する。または200～2, 000の範囲の分子量のものがより望ましい。例えば、パラフィンロウの熱分解から得られるアルファーオレフィンがそうである。これらオレフィンは長さが炭素原子5～20個の範囲であるのが一般的である。アルファーオレフィンの他の源はエチレン成長プロセスであり、この場合偶数の炭素数のオレフィンが得られる。オレフィンの他の源はジグザグ触媒のような適当な触媒上でアルファーオレフィンの二量体比による。内部オレフィンはシリカのような好適な触媒上でアルファーオレフィンを活性化することに

よって容易に得られる。

#### 【0017】△(2) ポリアミン

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを調製するのに用いられるポリアミンは、2～約12個のアミン基素原子および2～約40個の炭素原子を有するポリアミンであるのが望ましい。ポリアミンは本発明に用いられるポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを製造するためにアルケニルまたはアルキル無水こはく酸と反応される。ポリアミンはこはく酸イミドを当り少なくとも一つの塩基性アミンを与えるように選ばれる。ハイドロカルビルオキシカルボニルまたはヒドロキシカルボニルオキシアルキレンオキシカルボニルを生成する、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩素の反応は第二級または第一級アミンを経て効率的に進行すると信じられているので、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性アミン原子の少なくとも一つは第一アミンか第二アミンのいずれかでなければならない。従って、こはく酸イミドが唯一つの塩基性アミンしか含有していない場合には、そのアミンは第一アミンか第二アミンのいずれかでなければならない。ポリアミンは、望ましくは約1:1:1～約10:1の炭素:塩素の比を有している。

【0018】ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドのポリアミン部分は(A)水素、(B)1～約10個の炭素原子のハイドロカルビル基、(C)2～約10個の炭素原子のアシル基、および(D)モノケト、モノヒドロキシ、モノニトロ、モノシアノ、低級アルキルおよび(B)と(C)との低級アルコキシ誘導体から選ばれる置換基で置換することができる。低級アルキルまたは低級アルコキシのような用語で用いられる「低級」とは1～約6個の炭素原子を含む基を意味する。ポリアミンの一つのアミンについている少なくとも一つの置換基は水素であり、例えばポリアミンの少なくとも一つの塩基性窒素原子は第1または第2アミノ窒素原子である。

【0019】本発明のポリアミン成分の記載に用いられているようなハイドロカルビルとは炭素と水素より成る有機基を表し、脂肪族、脂環式、芳香族またはこれらの中の組合せで、例えばアラルキルでよい。望ましくはこのハイドロカルビル基は、脂肪族不飽和物、すなわちエチレン系、アセチレン系、特にアセチレン系不飽和物、を比較的に含まないものであろう。本発明の置換ポリアミンはN-置換ポリアミンであるのが一般的だが必ずしもその必要はない。例示的なハイドロカルビル基および置換ハイドロカルビル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ベンチル、ヘキシル、オクチルなどのアルキル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシソプロピル、4-ヒドロキシブチル、などのヒドロキシアルキル、2-ケトプロピル、6-ケトオクチルなどのケトアルキル、エトキシエチ

11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50

ル、エトキシプロビルプロポキシエチル、プロポキシプロビル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ)エチル、3、6、9、12-テトラオクサテラデシル、2-(2-エトキシエトキシ)ヘキシル、などのようなアルコキシおよび低級アルケノキシアルキルを包含する。前述の(C)置換基のアシル基とはプロピオニル、アセチルなどのようなものである。より望ましい置換基は水素、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、アルキルおよびC<sub>3</sub>、～C<sub>6</sub>、ヒドロキシアリキルである。

【0020】置換ポリアミンにおいては、置換基はそれを受容可能などんな原子にも見出される。置換原子、例えば置換窒素原子は幾何学的に非等価であるのが一般的で、その結果、本発明にその適用を見出す置換アミンは置換基が等価および/または非等価原子に位置しているモノーまたはポリ置換ポリアミンの混合物であってよい。

【0021】本発明にその適用を見出す、より望ましいポリアミンはアルキレンジアミンを含むポリアルキレンポリアミンであり、例えばアルキル置換ポリアルキレンポリアミンのような置換ポリアミンを包含する。望ましくはアルキレン基は2～6個の炭素原子を含有し、窒素原子の間に2～3個の炭素原子があるのが好ましい。そのような基はエチレン、1、2-ブロビレン、2、2-ジメチル-1-ブロビレン、トリメチレンなどで例示される。そのようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、ジ(トリメチレン)トリアミン、ジブロビレンジアミン、トリエチレンテトラミン、トリブロビレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、およびベンタエチレンヘキサミンを包含する。そのようなアミンは側鎖ポリアミンおよび前述の置換ポリアミンのような異性体でもわり、ハイドロカルビル置換ポリアミンを包含する。ポリアルキレンポリアミンのうち2～12個のアミン窒素および2～24個の炭素原子を含むものが特に望ましく、C<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルキレンポリアミンが最も望ましく、特に低級ポリアルキレンポリアミン、例えはエチレンジアミン、ジブロビレンジアミンなどがそうである。

【0022】ポリアミン成分はまた複素環式ポリアミン、複素環式置換アミンおよび置換複素環式化合物を含んでいてよいが、この時複素環は酸素および/または窒素を含む1以上以上の5～6員環より成る。このような複素環は飽和または不飽和でもよく、また前述の(A)、(B)、(C)および(D)から選ばれた基で置換されたものでもよい。複素環は2-メチルビペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、1、2-ビス-(N-ビペラジニル)エタン、およびN、N' - ビス(N-ビペラジニル)ビペラジン、2-メチルイミドアゾリン3-アミノビペラジン、2-アミノビリジン、2-(3-アミノエチル)-3-ビロリン、3-アミノビ

ロリジン、N-(3-アミノプロビル)モルフォリンなどのようなビペラジン類によって例示される。複素環のうち、ビペラジン類が所望のものである。

【0023】本発明の化合物を生成するために用いることができる典型的なポリアミンは以下のものを包含する。すなわち：エチレンジアミン、1、2-ブロビレンジアミン、1-3-ブロビレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、メチルアミノブロビレンジアミン、N-(ペータアミノエチル)ビペラジン、N、N' - 二ジ(ペータアミノエチル)ビペラジン、N、N' - 二ジ(ペータアミノエチル)イミダゾリドン-2、N-(ペータシアノエチル)エタン-1、2-ジアミン、1、3、6、9-テトラアミノオクタデカノン、1、3、6-トライアミノ-9-オクタデカノン、N-(ペータアミノエチル)ジエタノールアミン、N-メチル-1、2-ブロパンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)-エタノール、2-[2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ]-エタノール。

【0024】好ましいポリアミンの他の群はブロビレンアミン、(ビスマミノブロビルエチレンジアミン)である。ブロビレンアミンはアクリロニトリルとエチレンアミン、例えば式H<sub>n</sub>N(H<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)、H(式中、zは1乃至5の整数)を有するエチレンアミンとの反応および引続いて行なわれる生成中間物の水素化によって調製される。従ってエチレンジアミンとアクリロニトリルから調製される生成物はH<sub>n</sub>N(H<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>NH(H<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>NH<sub>n</sub>となる。

【0025】多くの場合、本発明のこく酸イミドの製造の際の反応物として用いられるポリアミンは単一化合物でなく、一つ以上の化合物が大部分であるが、その平均組成をもって示されている化合物である。例えばアジリジンの重合またはジクロロエチレンとアンモニアとの反応によって調製されるテトラエチレンペンタミンは低級および高級アミン族を両方とも、例えはトリエチレンテトラミン、置換ビペラジンおよびベンタエチレンヘキサミンを有するが、組成は主としてテトラエチレンペンタミンであり全アミン組成物の実験式もテトラエチレンペンタミンのそれに極めて近似する。最後に、本発明に用いられるこく酸の調製においてはポリアミンのいろいろな窒素原子は幾何学的には等価でないが、幾つかの置換異性体が可能であり、最終製品の中に含まれるポリアミン調製方法とその反応はサイジウイック(Sidgwick)著の「窒素の有機化学」、クラarendonプレス(Clarendon Press)、オックスフォード(Oxford)、1966年；ノーラー(Noller)著「有機化合物の化学」、サウンダーズ(Reuters)著「有機化合物の化学」、第2版、1957年；およびカーター・オスマー(Kirk-Othmer)著の「化学技術百科(Encyclopedia

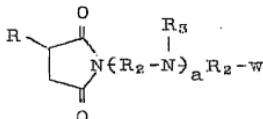
13

o f C h e m i c a l T e c h n o l o g y 」第2版、特に第2巻、ページ99～116に詳述してある。ポリアミノアルケニルまたはアルキルcはく酸イミドを生成するポリアミンとアルケニルまたはアルキル無水cはく酸との反応は当技術分野において周知であり、米国特許第2,992,708号；第3,018,291号；第3,024,237号；第3,100,673号；第3,219,666号；第3,172,892号および第3,272,746号に開示されている。上記の特許がアルケニルまたはアルキルcはく酸イミドの調製を開示する参考文献として本明細書に入れられる。

【0026】上記のように、「ポリアミノアルケニルまたはアルキルcはく酸イミド」なる語はポリアミノアルケニルまたはアルキルモノマーとビスーcはく酸イミドとの両方を指したアルケニルまたはアルキルポリcはく酸イミドの高級同族体をも指すものである。ビスーおよび高級同族体の調製は反応剤のモル比を制御することによって達成することができる。例えば主としてモノマーまたはビスーcはく酸イミドより成る製品はポリアミンと無水cはく酸のモル比を制御することによって調製することができる。従って1モルのポリアミンが1モルのアルケニルまたはアルキル置換無水cはく酸と反応されるならば、主としてモノーcはく酸イミドより成る製品が調製される。もし2モルのアルケニルまたはアルキル置換無水cはく酸がポリアミン1モルと反応されるならば、ビスーcはく酸イミドが調製される。高級同族体も同様に調製することができます。

【0027】本発明の方法において用いられるポリアミノアルケニルまたはアルキルcはく酸イミドの特に望ましい族は式I I I：

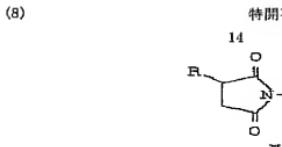
【0028】  
【化12】



II

【0029】(式中、Rは10～300個の炭素原子のアルケニルまたはアルキルであり、R<sub>2</sub>は炭素原子2～10個のアルキレンで、R<sub>3</sub>は水素、低級アルキルまたは低級ヒドロキシアルキル、aは0～10の整数、またwは-NH<sub>2</sub>かあるいは式I I I：

【0030】  
【化13】



III

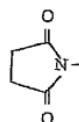
\* 【0031】(式中Rは炭素原子10～300個のアルケニルまたはアルキルである)の族を代表するが、ただし、wが上記の式I I Iの族である時には、aはゼロでなく少なくともR<sub>2</sub>の一つが水素である)によって代表することができる。

【0032】上記に示されるように、アルケニルまたはアルキルcはく酸イミドを調製するのに用いられるポリアミンは多くの場合式I I Iで示される平均組成を有する異った化合物の混合物である。従って式I I Iにおいては、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>のそれぞれは他のR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>と同一でもよく異っていてもよい。

【0033】望ましくは、Rはアルケニルまたはアルキル基であり、炭素原子10～200個が好ましく、最も好ましくは炭素原子20～100個である。R<sub>2</sub>は炭素原子2～6個のアルキレンであるのが望ましく、最も望ましいのはエチレンかプロピレンである。R<sub>3</sub>は水素であるのが望ましい。aは望ましくは1～6の整数である。

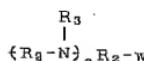
【0034】式I I Iにおいてもポリアミノアルケニルまたはアルキルcはく酸イミドは三つの基本部分から成っていると便宜上見なすことができる。すなわち、アルケニルまたはアルキル部分R、式：

【0035】  
【化14】



【0036】によって代表されるcはく酸イミド部分、および族

【0037】  
【化15】



【0038】によって代表されるポリアミノ部分からである。

【0039】本発明に用いられる望ましいアルキレンポリアミンは一般に式：

【0040】  
【化16】



【0041】(式中、R<sub>2</sub>は炭素原子2~10個のアルキレン部分であり、aは約0~10の整数)によって一般には代表される。しかし、これらアルキレンポリアミンの調製においては単一化合物が生成されず、ビペラジンのような環式複素環がアルキレンアミンの中にある程度含まれることがある。

【0042】B 一つ以上の窒素原子がハイドロカルビル オキシカルボニル、ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニル、またはヒドロキシポリ(オキシアルキレン) オキシカルボニルと置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド ポリアミノ部分の一つ以上の窒素原子がハイドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドが環式カーボネートとの反応、直鎖モノまたはポリカーボネートとの反応、または好適なクロロフォーメートとの反応によって調製することができる。なお、このハイドロカルビル基は1~約20個の炭素原子を含み、上記ヒドロキシハイドロカルビル基は2~約20個の炭素原子を含むする。ヒドロキシポリ(オキシアルキレン) オキシカルボニルは好適なクロロフォーメートとの反応で生成することができる。このように作られる製品は有効な潤滑油および燃料用分散清浄添加剤である。

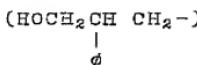
【0043】本発明のハイドロカルビル オキシカルボニル成分を記述するのに用いられるハイドロカルビルは脂肪族、芳香族またはこれらとの組合せ、例えばアルキルであり得る炭素と水素より成る有機基を指す。このハイドロカルビル基は約1~20個の炭素原子、望ましくは2~10個の炭素原子、また最も望ましくは2~7個の炭素原子を含有する。好適なハイドロカルビル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ベンチル、ヘキシル、オクチル、などのアルキル、プロピニル、イソブチニル、ヘキシニル、オクテニル、などのアルケニル、ベンジルおよび類似物のようアルキル、フェニル、ナフチルおよび類似物のようアリールである。

【0044】本発明のヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニル成分を記述するのに用いられるヒドロキシ置換ハイドロカルビル基は、1~6個のヒドロキシ基、望ましくは1~3個、より望ましくは1~2個のヒドロキシ基、そして最も望ましくは1個のヒドロキシ基を含有する炭素と水素より成る有機基を指す。幾つかのケトンおよびアルデヒド基がこれらヒドロキシ基に存在していることも可能である。望ましい態様においては、このヒドロキシハイドロカルビル基はケトンやアルデヒド基を含有していない。このヒドロキシ置換ハイドロカルビル基は2~20個の炭素原子、

望ましくは2~10個の炭素原子最も望ましくは2~7個の炭素原子を含む。好適なヒドロキシハイドロカルビル基は2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシイソプロピル、4-ヒドロキシブチル、6-ヒドロキシヘキシル、2-, 3-ジヒドロキシプロピルおよび類似物のようヒドロキシアルキルである。幾つかのヒドロキシアルキルはまた3-ヒドロキシプロピレン(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)のように「ヒドロキシアルキレン」と名付けられてもよく、上記に定義のヒドロキシハイドロカルビル基は3-ヒドロキシ-2-フェニルプロピル

【0045】

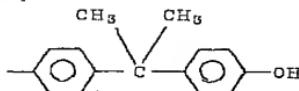
【化17】



【0046】1-ヒドロキシ-4, 4'-ジフェニレンジメチルメタン

【0047】

【化18】

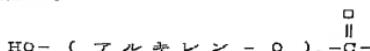


【0048】および類似物のようヒドロキシアラルキルである。

【0049】本発明のヒドロキシポリ(オキシアルキレン) オキシカルボニル成分を記述するのに使われるヒドロキシポリ(オキシアルキレン)はC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub> オキシアルキレン単位を2~30個含有するポリマーを指し、式:

【0050】

【化19】



【0051】(式中、アルキレンはC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub> アルキレン基であり、sは2~30の整数である)によって代表することができる。

【0052】B (1) 環式カーボネート

こはく酸イミドの一つ以上の窒素がヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと環式カーボネートとの反応によって調製される。この反応は、環式カーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応を起させるに十分な温度にて行なわれる。特に、約0°C~約250°Cの反応温度がより

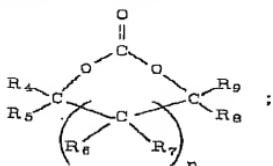
望ましく、約100°C～200°Cの温度がより望ましく、また150°C～180°Cの温度が最も望ましい。

【0053】反応はきれいに行なわれる。すなわち、アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと環式カーボネートはともに適当な比で混ぜ合わされ、触媒なしでもあるいは酸、塩基またはルイス酸触媒の存在のもとでもよく、次いで反応温度で攪拌される。好適な触媒は例えばリン酸、3-ブロモボロン、アルキルまたはアリールスルファン酸、アルカリまたはアルカリカーボネートを含む。

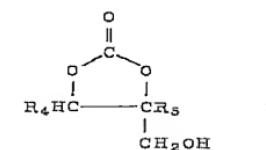
【0054】別法としては、この反応は希釈剤中に行うことができる。例えば反応物はトルエン、キシレン、油または類似物のような溶媒中で混ぜられ、次いで反応温度で攪拌されてもよい。反応の完結後、揮発性成分を放散してよい。希釈剤が用いられる時には、それが反応物や生成する製品に不活性であることが望ましく、そして効果的攪拌を起すに十分な量だけ用いられるのが一般的である。

【0055】ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドに含まれていることがある水は反応の前あるいはその間に反応系から共沸あるいは蒸留によって除去してもよい。反応完結後、系は高温(100°C～250°C)減圧下で放散され、製品中に存在している揮発性成分を除去してよい。

【0056】上記方法の他の態様は、アルケニルまたはアルキル無水こはく酸とポリアミンが系の前段で添加され、有機カーボネートが系の後段で加えられる連続系である。そのような連続系では、アルケニルまたはアルキル無水こはく酸とポリアミンの混合がなされた後の\*



(1)



(2)

【0061】

【化21】

\* どんな時間においても有機カーボネートを添加してよい。アルケニルまたはアルキル無水こはく酸とポリアミンとの混合後2時間以内に有機カーボネートが添加されるのが望ましく、それもアミンの大部分がこの無水物と反応した後のはうが望ましい。

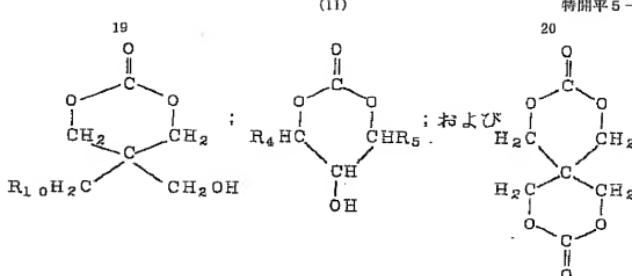
【0057】連続系では反応温度は反応効率を最大にするように調整することができる。従って、アルキルまたはアルケニル無水こはく酸とポリアミンとの反応に用いられる温度は、この生成物を環式カーボネートと反応させるために維持している温度と同一でもあるいは異っていてもよい。このような連続系では反応温度は一般に0～250°Cの間、望ましくは125～200°Cの間、そして最も望ましくは150～180°Cの間である。従つて、本発明の他の面は(a)アルケニルまたはアルキル無水こはく酸をポリアミンと反応させることに十分な温度で接触させること、および(b)次に上記の(a)の生成物を環式カーボネートと反応させることに十分な温度で接触させることにより成る連続法である。

【0058】本発明の方法に用いられる環式カーボネート：ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性アミン窒素のモル比は一般に約0.2:1～約1.0:1の範囲である。もっとも約0.5:1～約3:1であるのが望ましく、より望ましくは1:1～3:1で、また他の望ましい態様では2:1である。

【0059】この反応は一般に0.5乃至1.0時間で完結する。望ましい環式カーボネートは、

【0060】

【化20】



(3)

(4)

(5)

【0062】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は水素または炭素原子1～2個の低級アルキル基から独立的に選ばれ、R<sub>1</sub>は水素かヒドロキシ基であり、nは0または1の整数である)を包含する。

【0063】本発明に用いられる望ましい環式カーボネートは上記の式(1)のものである。望ましいR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は水素かメチル基である。最も望ましくは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>はnが1の時には水素である。R<sub>1</sub>は最も望ましくは水素またはメチル基であり、一方R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はnがゼロの時水素である。

【0064】以下は本発明に用いられる好適な環式カーボネートの例である。すなわち1, 3-ジオキソラン-2-オン(onne)(エチレンカーボネート)；4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン(プロピレンカーボネート)；4-ハイドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；4-メチル-5-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；4-5-ジエチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；4, 4-ジエチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；4, 4-ジエチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン；1, 3-ジオキサン-2-オノン；4-4-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン；5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン；5, 5-ジハイドロキシメチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン；5-メチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン；4-メチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン；5-ハイドロキシ-1, 3-ジオキサン-2-オノン；5-ハイドロキシメチル-5-メチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン；5, 5-ジエチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン；5-メチル-5-プロピル-1, 3-ジオキサン-2-オノン；4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン；4, 4, 6-トリメチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン及びスピロ[1, 3-オキサ-2-シクロヘキサン-5, 5'-1', 3'-オキサ-2'-シク

ロヘキサン]。他の好適な環式カーボネートはソルビトール、グルコース、フラクトース、ガラクトースおよび類似物のような糖類から、またC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>オレフィンから調製のビスコナルジオールから当技術分野に既知の方法によって調製することができる。

【0065】これら環式カーボネートの幾つかは1, 3-ジオキソラン-2-オノンまたは4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オノンのような商業的に入手可能である。環式カーボネートは既知の反応によって容易に調製することができる。例えば、ホスゲンと好適なアルファアルカンジオールまたはアルカン-1, 3-ジオールとの反応は本発明の範囲の使用に供するカーボネートを生成する。例えば本明細書中に参考として引用されている米国特許第4, 115, 206号のように。

【0066】同様に、本発明に有用な環式カーボネートは好適なアルファアルカンジオールまたはアルカン-1, 3-ジオールと例えばジエチルカーボネートとエステル交換条件下においてエステル交換することによって調製することができる。例えば、環式カーボネートの調製を教示するものとして本明細中に引用されている米国特許第4, 384, 115号および第4, 423, 205号を参照のこと。

【0067】本明細書に用いられている「アルファアルカンジオール」なる語は、置換位がお互いに隣接している二つのヒドロキシ置換基を有しているアルカン基を意味する。アルファアルカンジオールの例は1, 2-ブロバンジオール、2, 3-ブタンジオールおよび類似物を包含する。

【0068】「アルカン-1, 3-ジオール」なる語は置換位がペタ位置である二つのヒドロキシ置換基を有するアルカン基を意味する。つまり、ヒドロキシ置換炭素原子の間にメチレンまたは置換メチレン基部分がある。アルカン-1, 3-ジオールの例はプロパン-1, 3-ジオール、ベンタン-2, 4-ジオールおよび類似物を包含する。

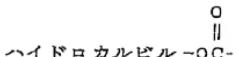
【0069】本明細書に用いられている「ヒドロキシハ

イドロカルビル オキシカルボニル』なる語は基：  
【0070】  
【化22】



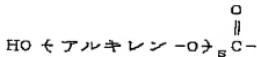
【0071】を指す。「ハイドロカルビル オキシカルボニル」は基：

【0072】  
【化23】



【0073】を指し、また「ヒドロキシポリ（オキシアアルキレン）オキシカルボニル」は基：

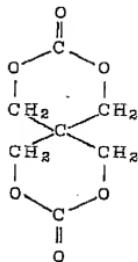
【0074】  
【化24】



を指す。

【0075】本明細書に用いられる「スピロ【1, 3-オキサー-2-シクロヘキサン-5, 5'-1', 3'-オキサー-2' シクロヘキサン】」は基：

【0076】  
【化25】



【0077】を意味する。

【0078】本明細書に用いられる環式カーボネート（またはクロロホーメートまたは鎖式カーボネート）のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素に対するモル仕込比とは、反応に用いられる環式カーボネート（またはクロロホーメートまたは鎖式カーボネート）のモル比がこはく酸イミドに含まれている塩基性窒素の理論的数に基いているということを意味する。従って一当量のトリエチレンテラミン（TE TA）が一当量の無水こはく酸と反応すると生成するモノこはく酸イミドは理論的には3個の塩基性窒素を含むことになる。つまり1なるモル仕込比は1モルの環式

カーボネート（またはクロロホーメートまたは鎖式カーボネート）が塩基性窒素それぞれに添加されること、またはこの場合3モルの環式カーボネートがTE TAから調製されるモノこはく酸イミド各モルに対するということを必要とする。

【0079】本発明に用いられる1, 3-ジオキソロン-2-オーンを調製するのに用いられるアルファアルカンジオールは商業的に入手可能であるが、または当技術分野に既知の方法によって対応するオレフィンから調製することができる。例えば、オレフィンは最初過酢酸または過酸化水素などの過酸と反応され、対応するエポキシドが生成し、ついで酸または塩基触媒下にこれがアルファアルカンジオールへ容易に加水分解される。他の方法においては、オレフィンが最初にジハロ誘導体へハログン化され、まず酢酸ナトリウム次に水酸化ナトリウムでの反応により引続いてアルファアルカンジオールまで加水分解される。このように用いられるオレフィンは当技術分野において既知である。本発明に用いられる1, 3-ジオキサン-2-オーンを調製するのに用いられるアルカシン-1, 3-ジオールは商業的に入手可能のものかあるいは標準技法、例えばマロン酸を誘導して調製してもよい。

【0080】4-ヒドロキシメチル1, 3-ジオキソラン-2-オーン誘導体および5-ヒドロキシ-1, 3-ジオキサン-2-オーン誘導体は米国特許第4, 115, 206号の方法におけるグリセロールまたは置換グリセロールを用いることによって調製することができる。そのように調製された混合物は所望ならば常法に従って分離することができる。望ましくは混合物がそのまま使われることである。

【0081】5, 5-ジヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサン-2-オーンは当量のペントエリスリトールを当量のホスゲンかジエチルカーボネート（または類似物）とエステル交換条件下に反応させることによって調製することができる。

【0082】5-ヒドロキシメチル-5-メチル-1, 3-ジオキサン-2-オーンは当量のトリメチロールエタンを当量のホスゲンかジエチルカーボネート（または類似物）とエステル交換条件下に反応させることによって調製することができる。

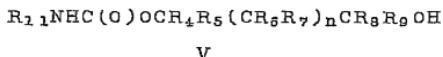
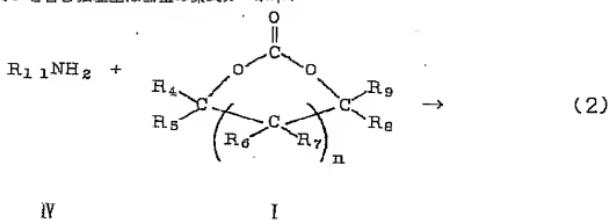
【0083】スピロ【1, 3-オキサー-2-シクロヘキサン-5, 5'-1', 3'-オキサー-2' シクロヘキサン】は当量のペントエリスリトールと二当量のホスゲンまたはジエチルカーボネート（または類似物）とをエステル交換条件下に反応させることによって調製することができる。

【0084】式Iの環式カーボネートが環式カーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応を説明するのに用いられる。本発明に用いられる他の環式カーボネートも同様反応することが理解さ

れるべきである。環式カーボネートは、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの第1および第2アミンと反応して2つの型の化合物を生成することができる。最初の場合、第1アミンや幾つかの第2アミンのような非拘束アミンを含む強塩基は当量の環式カーボネートと反応して以下の反応(2)に示されるカルバミン酸エステルを生成する。

【0085】

【化26】



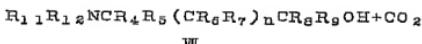
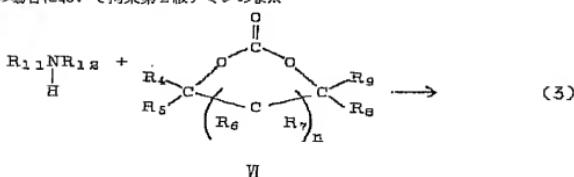
【0086】式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ および $n$ は上記に定義したものであり、 $\text{R}_{11}$ はポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの残りの部分である。この反応でアミン素がカーバメート、 $\text{V}$ の生成によって非塩基性にされている。

【0087】第2の場合において拘束第2級アミンのよ

※うな拘束塩基は当量の同じ環式カーボネートと反応してヒドロキシアルキレンアミン結合を生成する。

【0088】

【化27】

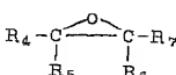


【0089】式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ および $n$ は上に定義したものであり、 $\text{R}_{11}$ はアミンを拘束するアルキルまたはアルキレン結合である。40 反応(1)のカーバメート生成物と違って、反応(2)のヒドロキシアルキレンアミン生成物はその塩基性を保持している。これらヒドロキシアルキレンアミン誘導

体、 $\text{VII}$  ( $n=0$ の時)は、式:

【0090】

【化28】



【0091】の置換エチレンオキサイドをアルキレンまたはアルキルこはく酸イミドへ添加することによって生成される物に類似していると信じられている。なお式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ および $\text{R}_4$ は前記に定義された通りである。(例えば米国特許第3,367,943号および第3,377,111号を参照)。

50 【0092】理論的には、第1および第2アミンのみが

こはく酸イミドのポリアミン部分に用いられているならば、カーバメート反応が反応(1)に従うか反応(2)に従うかの決定はAV(アルカリ値、試料1グラム中のKOH、ミリグラムとして表される塩基の量を指す)を観測することによって行うことができる。従って反応がすべて上記(1)に従って進むならばそれぞれの塩基性塗素に対して当量のカーバメートを反応させることによって調製される反応生成物はAV値ゼロを示すはずである。つまり、ポリアミン部分中の塩基性アミンがすべて非塩基性のカーバメートに転換されたのである。

【0093】しかし前記したように、トリエチレンテトラミンおよびテトラエチレンペンタミン(例えばテトラエチレンペンタミン-TEPAおよびトリエチレンテラミン-TETA)のようなアルキレニンポリアミンは塩基性塗素量の30%にものぼる第3アミン(ビペラジンなど)を含有する。本発明者はどんな理論にも限定することを望まないけれども、これらは第3アミンは、塩基性ではあるけれども、カーボネートとの反応性はないということが信じられている。従って反応が前記(1)の反応式に従ってのみ進むにしても、最初のAVの約30%のAVが最終生成物に保持され得る。それにしても、製品中のAVが極めて小さくなることは反応生成物中の実質的な部分がカルバミン酸エステルを含有しているという類証拠である。

【0094】実際、塩基性塗素それぞれに対して略當量のエチレンカーバメートを添加することは、モノこはく酸イミド(1)、ビス-こはく酸イミド(2)およびモノ-こはく酸イミド(3)に対するAVを非常に低下させる。これは、最初の當量エチレンカーボネートの実質\*

\*的な部分がこはく酸イミドに加えられて、反応(1)を経てヒドロキシハイドロカルビルカルバミン酸エステルを生じていることを示している。

1. こはく酸イミド(1)はトリエチレンテトラアミン(TEPA)とポリイソブチニル無水こはく酸(平均分子量M反転W=1050)との反応生成物でありTEPAのポリイソブチニル無水こはく酸に対するモル比は0.90である。次に希釈油が添加され、約50%濃度の活性物が得られる。

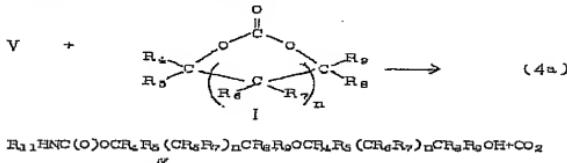
2. こはく酸イミド(2)はテトラエチレンベンタアミン(TEPA)とポリイソブチニル無水こはく酸(平均分子量=1050)との反応生成物である。ポリイソブチニル無水こはく酸に対するTEPAのモル比は0.5であり、ビス-こはく酸イミドを生成させる。希釈油が次に添加され、約50%濃度の活性物が得られる。

3. こはく酸イミド(3)はテトラエチレンベンタアミン(TEPA)とポリイソブチニル無水こはく酸(平均分子量=1050)との反応生成物である。TEPAのポリイソブチニル無水こはく酸に対するモル比は0.87であり、モノ-こはく酸イミドを生成させる。希釈油が次に添加され、約50%濃度の活性物が得られる。

【0095】一方において、これらの反応にエチレンカーボネートの第2の当量を添加してもAV値をより非常に低下させるには至らない。これは、反応性アミノ塗素があるならば追加のカーボネートが前記(2)の反応に従って反応しヒドロキシアルキレンアミンを生成するか、あるいは以下の反応式3(a) :

【0096】

【化29】



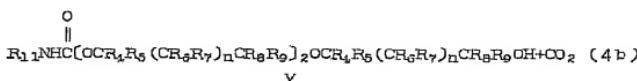
【0097】(式中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>およびR<sub>n</sub>は前に定義した通り)に示されるようにカーバメートのヒドロキシ基と反応することを示唆するものである。

【0098】反応4aの工程は追加的なカーボネートが※

※生成物IXへ添加されることを可能ならしめ、ヒドロキシトリ(オキシアルキレン)カーバメートを以下の反応式3(b) :

【0099】

【化30】

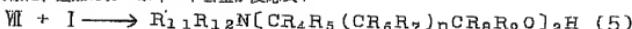


【0100】(式中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>およびR<sub>n</sub>は前記の定義通り)に示されるように

生成させる。上記の反応から明らかのように、カーバメートのポリ(オキシアルキレン)部分は、単により多く

のカーボネートを添加しヒドロキシポリ(オキシアルキレン)カーバメートを生成させることによって、何回でも、一般には10回あるいはそれ以上まで繰返すことができる。

【0101】同様に、追加のカーボネート当量が反応式\*



X

【0103】(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ および $\text{R}_{11}$ は前に定義した通り)に示される。カーボネートを何度も添加して上記(5)の反応を繰り返すと以下の式X I :

【0104】

【化32】

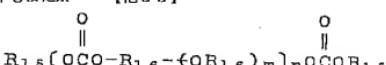
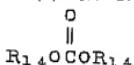


XI

【0105】(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ および $\text{R}_{11}$ は前に定義した通りで、 $y$ は3乃至10の整数)のヒドロキシアルキレンポリ(オキシアルキレン)アミンが生成される。

【0106】上記の反応(4)および(5)は末端のヒドロキシ基とアクリルカーボネート結合を生成することができる。同様に、 $\text{R}_{11}$ (または $\text{R}_{12}$ )が水素ならば追加のヒドロキシアルキレンがアミノ基へ添加することができる。

【0107】従って、環式カーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応が混合生成物を生成することが期待される。こはく酸イミドの極性基対する環式カーボネートのモル仕込比が約1または1未満である時こはく酸イミドの第1級および第2級アミンの大部分がヒドロキシハイドロカルビルカルバミン酸エステルに転化されたことが期待される。幾つかのヒドロキシハイドロカルビルアミン誘導体もまた※



XII

XIV

【0112】式中、 $\text{R}_{11}$ は炭素原子1~約20個の独立にハイドロカルビル基で、 $\text{R}_{12}$ は炭素原子2~20個のヒドロキシハイドロカルビル基で、 $\text{R}_{13}$ は炭素原子2~20個の2価のハイドロカルビル基であり、 $m$ は0~10以上の整数であり、 $n$ は1~200の整数である。

【0113】望ましくは、 $\text{R}_{11}$ は炭素原子1~10個のハイドロカルビルであり、 $\text{R}_{12}$ は炭素原子2~10個のヒドロキシハイドロカルビルであり、 $\text{R}_{13}$ は炭素原子2~10個の2価ハイドロカルビル基であり、そして $n$ は★

\* (3) のヒドロキシアルキレンアミン誘導体、VI I のヒドロキシ基へ等しく添加され、以下の反応式(5)：  
【0102】  
【化31】

※生成される。モル比が1より大きくなる時カルバミン酸エステルとヒドロキシハイドロカルビルアミン誘導体とのポリ(オキシアルキレン)ポリマーが期待される。  
【0108】スピロ[1,3-オキサ-2-シクロヘキサン-5,5'-1',3'-オキサ-2'-シクロヘキサン]が用いられると、内部環化生成物が生成し、二つのこはく酸イミドの間を交叉結合することが期待される。

【0109】ある場合には、これらの反応で生成されたカルバミン酸エステルの比率を増大することが望ましいこともある。これは、温度や環式カーボネートの添加速度のような反応条件を変えること、あるいは第1級アミンを大きな百分率で有するポリアミンを用いることによって達成することができる。他の方法はアルキル置換(すなわち $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ または $\text{R}_6$ の一つ以上がアルキル基)またはヒドロキシアルキル置換カーボネートを用いることができる。さらに他の方法は6員環の環式カーボネートを用いることであろう。

【0110】B(2) 直鎖式モノーまたはポリカーボネート上  
直鎖カーボネートはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと反応してカーバメートを生成する。好適な直鎖カーボネートは式X IIIのモノカーボネートと式X IVのポリカーボネートを共に含む：

【0111】

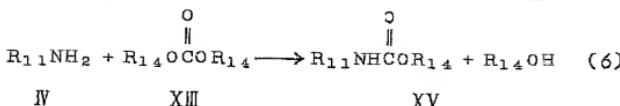
【化33】

★望ましくは1~100の整数であり、最も望ましくは1~10である。

【0114】モノカーボネート、X IIIはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの第1級または第2級アミンと反応し、同時にアルコール、 $\text{R}_{11}\text{OH}$ を放出しながら以下の反応式(6)：

【0115】

【化34】



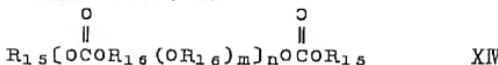
【0116】(式中、R<sub>11</sub>とR<sub>14</sub>は前記のように定義されたもの)のように反応すると信じられている。

【0117】反応(6)はモノカーボネートをポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと接触させることによって行われる。反応はモノカーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応を起すに十分な温度で行われる。特に約100°C~約250°Cの反応温度が望ましく、約150°C~250°Cの温度が最も望ましい。

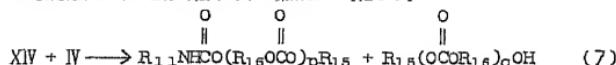
【0118】反応はきれいに行うことができる。すなわち、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとカーボネートの両方共に適当な比率で、単独でもよく、または酰、塩基またはルイス酸の存在下でもよく、一緒にされ、次いで反応温度で攪拌される。好適な触媒の例は、例えばリン酸、3-ブロボロン、アルキルまたはアリールスルホン酸、アルカリまたはアルカリカーボネートを包含する。

【0119】別法としては、この反応は希釈剤中で行うこともできる。例えば、この反応物はトルエン、キシレン、油または類似物のような溶媒中で一緒にし、次いで反応温度で攪拌することができる。反応の完結後に揮発性成分を追い出すことができる。希釈剤が用いられる時には、それは反応物および生成した製品に対して不活性であることが望ましく、また効果的な攪拌が可能となるよう十分な量で用いることが一般的である。

【0120】ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド中に存在している可能性のある水は、共沸ま



【0126】(式中、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、mおよびnは前に定義されている)を有する。これらポリカーボネートはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの第※40



【0128】(式中、R<sub>11</sub>、R<sub>15</sub>およびR<sub>16</sub>は前に定義されたものでpとqはp+q=nのようにされた整数である)で示されたカーバメートを生成する。ただしこの図では説明のためにmは0に限定されている。ポリカー

\*たは蒸留法を用いて反応の前または反応中のいずれかに反応系から除去することができる。反応完結後に系は高温(100°C~200°C)および減圧下にさらされ、製品中に存在している可能性のある揮発性成分を除去することができる。

【0121】上の方法他の他の様様は、アルケニルまたはアルキル無水こはく酸とポリアミンが流れの前段に添加されるが一方ハイドロカルビルカーボネート系のよりはるか下流側に加えられる連続流れの系である。

【0122】本発明の方法に用いられるポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドに対するハイドロカルビルカーボネートのモル比は一般には約0.2:1~約1:1の範囲、望ましくは0.5:1~約1:1であり、また最も望ましくは0.7:1~約1:1である。反応は一般に0.5~1.0時間以内から完結する。

【0123】好適なモノカーボネート、X<sup>III</sup>は当技術に周知の条件を用いてジエチルカーボネートまたは同様な物質をエステル交換することによって調製することができる。好適なモノカーボネートはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-ブロビルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジベンジルカーボネートおよび類似物を含む。

【0124】直鎖ポリカーボネートは一般式:

【0125】

【化35】

\*1級または第2級アミンと反応し以下の式(7):

【0127】

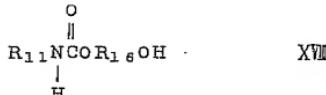
【化36】

ポネートの、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの別の第1級または第2級アミンとのより以上の反応はXV IまたはXV IIからのカーバメートの付加的単位を分割する。従って、ポリカーボネートとポ

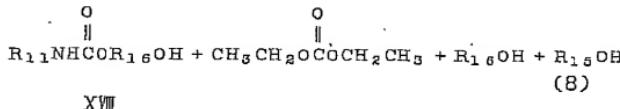
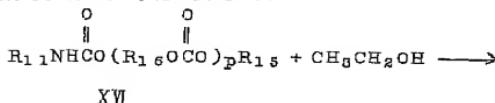
リアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応を続いていると、ポリカーボネートの大きさが小さくなり、もはやカーボネートと反応する反応性アミン塗素がなくなってしまうかあるいはポリカーボネートのそれぞれのカーボネート単位が第1または第2アミンと反応してしまって式：

【0129】

【化37】



【0130】(式中、 $\text{R}_{11}$ と $\text{R}_{16}$ は前に定義したもの)の化合物を生成するまでにいたる。用いられるポリカーボネート



【0132】に示される式XVIIのカーボネート機能基を除去することができる。式XVIIのカーバメートはエチレンカーボネートのような環式カーボネートで処理されて、前記の式Xと同様にヒドロキシビオリオキシアルキレン誘導体を生成することができる。

【0133】反応(7)はポリカーボネートIVとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド、IVとの反応を起すに十分な温度で行なわれる。特に、約0°C～約250°Cの反応温度が望ましく、約100°C～200°Cの温度が最も望ましい。

【0134】反応はきれいに行なうことができる。すなわちポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとポリカーボネートがともに適当な比率で一緒にされ、単独でもよくまたは酸、塩基またはルイス酸触媒のような触媒の存在下でもよいが、次いで反応温度で攪拌される。好適な触媒の例は、例えばリン酸、3-ブチラボロン、アルキルまたはアリールスルホン酸、アルカリまたはアルカリ金属カーボネートを包含する。

【0135】別法としては、反応物をトルエン、キシレン、油または類似物のような溶媒中で一緒にすることができます。反応完結後揮発性成分を分散することができる。希釈剤が用いられる時には、それは反応物および生成する製品

\* ボネートの量を制御して、そこに含まれているカーボネート単位の全数が存在している第1および第2アミンの全数より小さくなるようにすれば、式XVIIのカーバメートが生成する。もし過剰のポリカーボネートが用いられてカーボネート単位の全数が存在している第1級または第2級アミンの全数よりも大きい場合には、一つ以上のカーボネート単位を含んでいる式XVIIのカーバメートが生成される。これらカーバメートは有用な分散清浄剤であり潤滑油または燃料にそのまま添加することができる。別法としては、式XVIIのカーバメートはエステル交換条件下で高温にて過剰のエタノールのようなアルコールで処理して、下記の反応式(8)：

【0131】

【化38】

【0132】

【化39】

【0133】

【化40】

【0134】

【化41】

【0135】

【化42】

【0136】

【化43】

【0137】

【化44】

【0138】

【化45】

【0139】

【化46】

【0140】

【化47】

【0141】

【化48】

【0142】

【化49】

【0143】

【化50】

【0144】

【化51】

【0145】

【化52】

【0146】

【化53】

【0147】

【化54】

【0148】

【化55】

【0149】

【化56】

【0150】

【化57】

【0151】

【化58】

【0152】

【化59】

【0153】

【化60】

【0154】

【化61】

【0155】

【化62】

【0156】

【化63】

【0157】

【化64】

【0158】

【化65】

【0159】

【化66】

【0160】

【化67】

【0161】

【化68】

【0162】

【化69】

【0163】

【化70】

【0164】

【化71】

【0165】

【化72】

【0166】

【化73】

【0167】

【化74】

【0168】

【化75】

【0169】

【化76】

【0170】

【化77】

【0171】

【化78】

【0172】

【化79】

【0173】

【化80】

【0174】

【化81】

【0175】

【化82】

【0176】

【化83】

【0177】

【化84】

【0178】

【化85】

【0179】

【化86】

【0180】

【化87】

【0181】

【化88】

【0182】

【化89】

【0183】

【化90】

【0184】

【化91】

【0185】

【化92】

【0186】

【化93】

【0187】

【化94】

【0188】

【化95】

【0189】

【化96】

【0190】

【化97】

【0191】

【化98】

【0192】

【化99】

【0193】

【化100】

【0194】

【化101】

【0195】

【化102】

【0196】

【化103】

【0197】

【化104】

【0198】

【化105】

【0199】

【化106】

【0200】

【化107】

【0201】

【化108】

【0202】

【化109】

【0203】

【化110】

【0204】

【化111】

【0205】

【化112】

【0206】

【化113】

【0207】

【化114】

【0208】

【化115】

【0209】

【化116】

【0210】

【化117】

【0211】

【化118】

【0212】

【化119】

【0213】

【化120】

【0214】

【化121】

【0215】

【化122】

【0216】

【化123】

【0217】

【化124】

【0218】

【化125】

【0219】

【化126】

【0220】

【化127】

【0221】

【化128】

【0222】

【化129】

【0223】

【化130】

【0224】

【化131】

【0225】

【化132】

【0226】

【化133】

【0227】

【化134】

【0228】

【化135】

【0229】

【化136】

【0230】

【化137】

【0231】

【化138】

【0232】

【化139】

【0233】

【化140】

【0234】

【化141】

【0235】

【化142】

【0236】

【化143】

【0237】

【化144】

【0238】

【化145】

【0239】

【化146】

【0240】

【化147】

【0241】

【化148】

【0242】

【化149】

【0243】

【化150】

【0244】

【化151】

【0245】

【化152】

【0246】

【化153】

【0247】

【化154】

【0248】

【化155】

【0249】

【化156】

【0250】

【化157】

【0251】

【化158】

【0252】

【化159】

【0253】

【化160】

【0254】

【化161】

【0255】

【化162】

【0256】

【化163】

【0257】

【化164】

【0258】

【化165】

【0259】

【化166】

【0260】

【化167】

【0261】

【化168】

【0262】

【化169】

【0263】

【化170】

【0264】

【化171】

【0265】

【化172】

【0266】

【化173】

【0267】

【化174】

【0268】

【化175】

【0269】

【化176】

【0270】

【化177】

【0271】

【化178】

【0272】

【化179】

【0273】

【化180】

【0274】

【化181】

【0275】

【化182】

【0276】

【化183】

【0277】

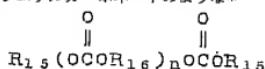
【化184】

【0278】

【化185】

のとして本明細書中に参考文献として引用する。

【0140】式XIVのポリカーボネートの調製においてエチレングリコール、プロピレングリコールおよび類似物のような好適なハイドロカルビルグリコールの過剰がエステル交換条件下にジエチルカーボネートのような\*

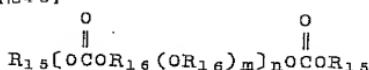


XIV(a)

【0142】しかし実際には、炭酸ガスがこの反応中に発生し生成するポリカーボネートも以下に示されるようなオキシハイドロカルビルを幾つか含有する。

【0143】

【化40】

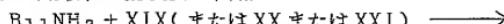


【0144】なお式中、mは一般に0~10またはそれ以上の整数であり、ハイドロカルビルは用いられたハイドロカルビルグリコールから誇導されるものである。n個のカーボネート単位の間のオキシハイドロカルビル含有量はカーボネート単位毎に異なる。

【0145】本発明に使用するに望ましいポリカーボネートはR<sub>15</sub>がヒドロキシアルキレン基で、R<sub>16</sub>がアルキレン基であってアルキレンが炭素原子2~10個、望ましくは2~5個のものである。他の望ましいポリカーボネートはR<sub>15</sub>がHO-アリール-R<sub>16</sub>-アリールでR<sub>16</sub>が炭素原子2~5個のアルキレンでアリールはC<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>のアリー<sup>20</sup>ルである。好適なアリールはベンジルおよびナフチルを含む。

【0146】B(3) クロロホーメート

クロロホーメートおよび他のハロホーメートはポリアミノアルケニルまたはアルキルこくはく酸イミドの第1級または第2級アミンと反応しカーバメートを生成す<sup>30</sup>る。好適なクロロホーメートは以下の式XIXのハイド



IV



(9)

XXII

【0151】(式中、R<sub>11</sub>とR<sub>18</sub>は前に定義した通り)に示されるようにカーバメートを生成する。

【0152】反応(9)はクロロホーメートXIX(またはXXまたはXXI)をポリアミノアルケニルまたは<sup>50</sup>

\* ジハイドロカルビルカーボネートへ添加され、式XIV(a)のポリカーボネート(すなわちm=0)を理論的に製造する。

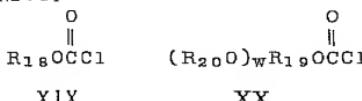
【0141】

【化39】

※ ロカルビルクロロホーメート以下の式XXのヒドロキシ保護ハイドロカルビルクロロホーメートおよび式XXIのヒドロキシ保護ポリ(オキシアルキレン)クロロホーメート:

【0147】

【化41】



XIX

XX



XXI

【0148】ここで式中wは1~6の整数、R<sub>18</sub>は炭素原子1~20個のハイドロカルビル、R<sub>19</sub>は炭素原子2~20個のハイドロカルビル、R<sub>20</sub>はヒドロキシ保護基、アルキレンはC<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>のアルキレン基、そしてsは2~30、望ましくは2~20の整数。

【0149】式XIX、XXおよびXXIのクロロホーメートは第1級または第2級アミンと反応して以下の反応式(9) :

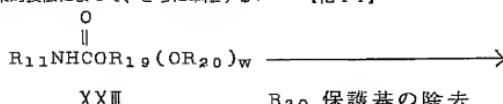
【0150】

【化42】

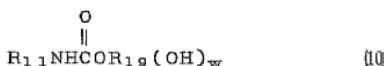
アルキルこくはく酸イミド、IVと接触させることによつて行なわれる。反応はそのままあるいは好適な不活性希釈剤中で行なうことができる。好適な希釈剤はエチルアセテート、トルエン、キシレン、油および類似物を含

む。ビリジン、トリエチルアミンおよび類似物のような有機塩基を発生した酸を除去するためにこの反応に添加することができる。しかし、望ましくは、塩基の添加の必要性がなくなるように反応完結後に反応溶液をアルカリ水 (pH 8~9) またはアルカリ塩水 (pH 8~9) で洗浄することによって発生した酸が除去されることである。反応は一般に -78°C~50°C、望ましくは 0°C~30°C で行なわれる。しかし、クロロホーメート XX または XX I が用いられ、保護 R<sub>20</sub> 基がトリクロロアセテートである時は、低温、つまり -78°C~0°C を用いると副生物が生成するのを防止する助けになるので、この目的のために望ましい可能性がある。反応は一般には 0.5~2.4 時間内から完結する。しかし、アルケニルまたはアルキルこくはく酸イミドのポリアミノ部分がヒドロキシアルキル置換基を含んでいたりするならば、反応 (9) を十分低い温度で行い、クロロホーメートヒドロキシ基が反応してカーボネートが生成することを防止するのが望ましい。一般的には、-78°C~0°C の温度はこのカーボネート生成を最小限にするのに十分低いものである。いずれにしろ、クロロホーメート反応の間ヒドロキシアルキル基からそのようにして生成したカーボネートはこくはく酸イミドの第 1 または第 2 アミノ窒素と反応するか、あるいはエステル交換条件下でアルカノール (例えばエタノール) で生成物を後処理することによって容易に除去することができる。

【0153】水洗浄後、生成物はクロマトグラフィー、濾過などのような従来的技法によって、さらに単離する\*



R<sub>20</sub> 保護基の除去



XXIV

【0158】に示されるような反応の完結の際に行なうことによって除去することができる。より極端な反応条件 (すなわち、より高温または pH > 9~10) になると生成物の分解が起こることになる。他の R<sub>20</sub> 保護基の除去は当技術において周知である。例えばベンジルおよびカルボベンゾキシ保護基は、炭素上のパラジウムのような好適な触媒を用いる水素化によって容易に除去することができる。同様にカルボベンゾキシ保護基も三弗化酢酸によって容易に除去される。

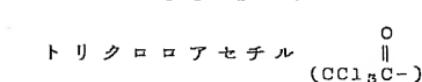
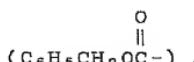
【0159】付加的なクロロホーメート、XIX、XX、または XX I が反応に加えられると、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこくはく酸イミドの第 1 級または

\* ことができるが、付加的な単離をすることなく反応 (10) に用いることもできる。

【0154】クロロホーメート、XX および XX I に用いられるヒドロキシ保護基 R<sub>20</sub> は、反応条件下でクロロホーメートまたはこくはく酸イミドのアミンと反応する官能性を含まないヒドロキシ保護基なら許容できる。好適な保護基はベンジル、カルボベンゾキシ

【0155】

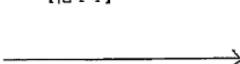
【化43】



【0156】および類似物を含む。特定の保護基が何であるかは、反応 (9) の完結後にヒドロキシ基から容易に除去し得るかぎり決して臨界的でない。例えばトリクロロアセチルはアルカリ塩水洗浄 (pH 8~9) によって、またはジアルキルアミンの添加 (例えば、反応媒体中へジメチルアミンまたはジ-n-ブチルアミン) によって、または pH 9~10 で水を約 30% 含有するテトラヒドロフランの水溶液によって、以下の反応 (10) :

【0157】

【化44】



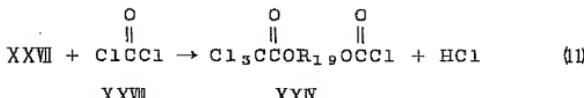
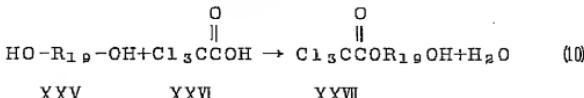
R<sub>20</sub> 保護基の除去

第 2 級アミンと反応し、これらをカーバメートへと転化する。望ましくは、少なくとも 20% の第 1 級および第 2 級アミンをカーバメートへ転化することで、より望ましくは第 1 級および第 2 級アミンの少なくとも 50% をカーバメートへ転化させることで、最も望ましくは全ての第 1 級および第 2 級アミンをカーバメートにすることである。

【0160】一般に、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこくはく酸イミドにおける最大カーバメート生成はクロロホーメート対アルケニルまたはアルキルこくはく酸イミドの理論的遮蔽性窒素のモル比 0.7 : 1 ~ 約 1 : 50 を採用することによって得られる。ある場合はクロロホ

ーメートをわずかに過剰にすることによって反応速度を増大させることができる。

【0161】式XXIXの好適なクロロホーメートはホスゲンとの反応によって対応するアルコールから調製されたC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキルクロロホーメートを包含する。アルコールは商業的に市販されているものでも、あるいは熟知の技法によって対応するカルボキシル酸の還元によって容易に調製してもよい。式XX(w=1)の好適な\*



【0163】なお式中、R<sub>19</sub>は前に定義した通りである。

【0164】反応(10)は従来的エステル化反応であり、ジオール、XXVを酸XXVIIと一緒にしてモノエステルXXVIIを生成させることによって行なわれる。ジエステルの生成を防止するために、過剰のジオール、XXVが採用される。一般には、酸の当量あたり1.1～4当量のジオール、XXV、望ましくは2当量が反応(10)に用いられる。より大きい過剰分を用いることもできるが、反応は単独でもあるいはトルエンやベンゼン及び類似物のような好適な希釈剤中に用いることもできる。反応中に発生する水は、ディーン-スターク(Dean-Stark)捕集器によって容易に除去することができる。製品エステル、XXVIIはクロマトグラフィー、遠心などの従来の技法によって単離することができる。

【0165】別法としては、モノエステル、XXVIIはグリコールXXVのジエステルを作り次いで一方のエステルをアルコールに加水分解し、モノエステルXXVIIを生成させることによって調製することもできる。

【0166】反応(11)はトルエン、ベンゼンなどのような好適な不活性希釈剤にエステル、XXVIIを添加することによって行われる。ホスゲン、XXVIIが次いである時間で系に添加される。一般に過剰のホスゲンが用いられる。特に約1.1～2.5当量のホスゲンがエステル、XXVIIの当量あたりに加えられる。反応は-10°C～-10°Cで行われ、一般には1/2～1.2時間で完結する。副生物の生成を防止する必要があるならば、エステル、XXVIIは過剰のホスゲンXXVIIへゆっくり添加すればよい。クロロホーメート、XXIXは蒸留のような常法によって単離することがで※50

\* クロロホーメートは下記の反応(10)及び(11)に示されるように調製することができる。これらの反応においては保護基R<sub>19</sub>はトリクロロアセチルではあるが、他の好適な保護基も同様に用いることができることも理解される。

【0162】

【化45】

※きるが、望ましくは系を放散して不活性希釈剤を追いですることであり、こうすることによって発生した塩化水素ガスも除去される。製品XXVIIと残りの希釈剤は次に上記反応(9)にそのまま用いられる。グリコール、XXVは商業的に市販のものでもよく、あるいは常法によって容易に調製されたものでもよい。

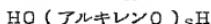
【0167】wが2以上の時、クロロホーメート、XXは上記の反応(10)と(11)について同様に調製される。しかし、ポリオールのヒドロキシ基が一つを除いて全部が保護されるべきであるので、これらの反応には過剰のポリオールは必要でないことが注記される。従つて、ポリオールが4個のヒドロキシ基を含有しているならば、それらのうち3個が保護されればよい。これは、トリクロロ酢酸のような3価の保護剤を使うことによって達成され得る。別法としては、最初にテトラエステルを生成させ、次いでこれらエステル基の一つをヒドロキシ基へ加水分解しトリエステルを作ることによってトリエステルを調製することができる。いずれの場合にしろ、混合物が両方の方法から得られ、所望の製品は常法(つまりクロマトグラフィー)によって単離される。

【0168】ポリオールは市販のものであるか(グリセロール、ベンタエリスリトール、など)あるいは常法によって容易に調製することができる。

【0169】式XXIのクロロホーメートは前記反応(10)と(11)においてポリ(オキシアリキレン)グリコール、XXXを置換することによって式XXのものから同様に調製することができる。

【0170】

【化46】



XXX

【0171】式中、アルキレンとsは前に定義した通り。

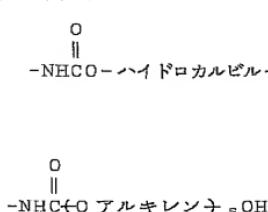
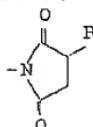
【0172】ポリ(オキシアルキレン)グリコール物質、XXXはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、及びベンチレンオキシドのような低級脂肪族オキシドの付加ポリマーであり、重合条件下においてエチレングリコール、プロピレングリコールのようなグリコールを用いて調製される。これらの物質は市販もされており、また容易に調製し得る。

【0173】重合反応において、単独型のアルキレンオキシド、例えばプロピレンオキシドを用いることができるが、この場合生成物は単独ポリマー、例えばポリ(オキシプロピレン)プロパンオールである。しかし、共重合体も等しく満足的なものであり、プロピレンとブチレンオキシドの混合物のようなアルキレンオキシドの混合物とヒドロキシ含有化合物と一緒にさせることによって、ランダムコポリマーが容易に調製される。オキシアルキレン単位の塊状重合体も本発明の実施に供するに満足的なポリ(オキシアルキレン)重合体を与える。

【0174】一般的に、ポリ(オキシアルキレン)ポリマーはポリマー鎖の長さが異なる化合物の混合物である。しかし、その性質は平均組成、平均分子量によって代表されるポリマーのそれに極めて近似する。

【0175】アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドのポリアミノ部分がヒドロキシアルキル置換基を含んでいないならば、このこはく酸イミドが塩基性塩素を保持しているかぎりクロアルカノール(例えば、クロロエタノール)の添加によって本発明の変性こはく酸イミドにヒドロキシアルキル基を導入することができる。クロロアルカノールは塩基性塩素と反応してヒドロキシアルキル基を生成させる。この反応はある程度第4級の塩素生成物を作るが添加クロロアルカノールの量を限定するような反応条件を制御することによって最小限に押えることができる。

【0176】別法としては、ヒドロキシハイドロカルビ\*

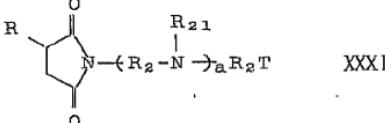


【0184】(式中、Rはハイドロカルビル、アルキレンで、sおよびtは上記に定義されたものである)であ

\* ルカーバメートはこはく酸イミドをCO<sub>2</sub>の存在下エボキシドまたはハイドロカルビルヒドロキシクロライトと反応させることによって調製することができる。従つて、クロロホーメート、IX、XX、またはXXIおよび前記式Iのポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを前記の反応において用いることによって以下の式の化合物が生成される。

【0177】

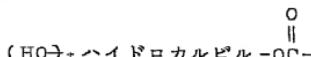
【化47】



【0178】式中、Rは炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキル基で、R<sub>21</sub>は水素、炭素原子1~6個の低級アルキル、炭素原子1~6個の低級ヒドロキシアルキル、

【0179】

【化48】



【0180】(式中、tは0~6の整数でハイドロカルビル基は炭素原子2~20個のハイドロカルビル基である); および

【0181】

【化49】



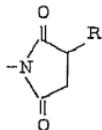
【0182】(式中、アルキレン、-OはC<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>のオキシアルキル基で、sは2~30の整数)であり、aは0乃至10の整数で、またTは-NH<sub>2</sub>、

【0183】

【化50】

る。ただしTが-NH<sub>2</sub>または  
【0185】

【化51】



ならば  $\alpha$  はゼロでなく、 $R_{21}$  は



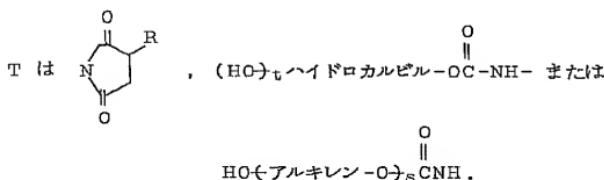
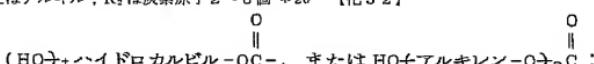
である。

【0186】 望ましくは R は炭素原子約 12~100 個のアルケニルまたはアルキル；  $R_s$  は炭素原子 2~6 個 \*20

\* のアルキレン；  $s$  は 1~6 の整数；  $R_{21}$  は

【0187】

【化52】



である。

【0188】 望ましくは  $t$  は 1~6 の整数であり、より望ましくは 1~3、最も望ましくは 1 である。2 個のヒドロキシ基を有する炭素原子はヘミケタールで、容易に水を失ないケトン（またはアルデヒド）を生成する。本発明の目的的ためには、 $t$  が 2 以上ならば、ヒドロキシ基は同一の炭素原子上についていない。さらにカーバメートについている炭素原子はヒドロキシで置換されることはあり得ない。なぜならそのようなヒドロキシ置換は出発物質であるアルコール X XV ( $t$  が 1 より大きいならばその対応物) がヘミケタールであることを要し、これは本発明の範囲ではないからである。

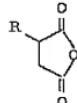
【0189】 本発明のさらに他の面においては、式 V、XVII、XXXIII のヒドロキシハイドロカルビルカーバメートおよび類似物は、式：

【0190】

【化53】

40 【0191】 (式中、R は炭素原子約 10 乃至 300 のアルケニルまたはアルキル基) のアルケニルまたはアルキル無水こはく酸で後処理することができる。

【0192】 反応は一般にヒドロキシハイドロカルビルカーバメートとアルケニルまたはアルキル無水こはく酸とを一緒にすることによって行われる。反応はそのままの液で行うことができるが、望ましくはトルエン、キシリレン、油などの不活性希釈剤が用いられる。反応は一般に 50° ~ 250°C、望ましくは 100° ~ 200°C、最も望ましくは 150° ~ 180°C で行われ、一般には 1 時間以内乃至 24 時間にわたって完結する。反応完結後、系を高



温、減圧下に放散し、製品中に存在しているかも知れない揮発性成分を除去することができる。

【0193】一般には、変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド当量あたりアルケニルまたはアルキル無水こはく酸約0.1~1.5当量が用いられる。ただし、望ましくは約0.5~1.0当量であるがある場合にはより多い量(>1.5当量)を用いることがある。

【0194】本発明により得られる変性こはく酸イミドはホウ酸または他の同様なホウ素化合物との反応により、本発明の範囲の用途を有するボロン化(borate)分散剤を生成させることができる。ホウ酸に加えて、好適なホウ素化合物の例は酸化ホウ素、ハロゲン化ボロン、ホウ酸のエステルを包含する。一般に変性こはく酸イミドに対して0.1当量~1.0当量のホウ素化合物を用いることができる。

【0195】本発明により得られる変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは潤滑油に用いられる時分散清浄剤として有用である。このように用いられる時、変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド添加剤は全組成に対して0.2~1.0重量百分率の割合で通常存在し、望ましくは約0.5~5重量百分率である。本発明の添加組成物に用いられる潤滑油は潤滑粘度を有する歯油または合成油でよく、望ましくは内燃機関のクランクケースに用いて好適なものである。クランクケース用潤滑油は約1300センチストークス、0°F~22.7センチストークス、210°F(99°C)なる粘度を有するのが通常である。潤滑油は合成あるいは天然の源から誘導されたものいずれでもよい。本発明の基礎油として用いられる歯油は、パラフィン系、ナフテン系、および潤滑油組成物に通常用いられる他の油を含む。合成油は炭化水素合成油および合成エステルを包含する。有用な合成炭化水素油は適当な粘度を有するアルファオレフィンの液状ボリマーを含む。特に有用なのは1-デセニ三量体のようなC<sub>10</sub>~C<sub>12</sub>アルファオレフィンの水素化液状オリゴマーである。同様にジドデシルベンゼンのような適当な粘度を有するアルキルベンゼンも用いることができる。有用な合成エステルには、モノヒドロキシアルカノールおよびポリオールは勿論、モノカルボン酸およびポリカルボン酸のエステルが含まれる。代表的な例は、ジドデシルアジペート、ベンタエリスリトルテラブロエート、ジエチルヘキシルアジペート、ジラウリルセバケートおよび類似物である。モノおよびジカルボン酸またはモノおよびジヒドロキシアルカノールの混合物から調製される複合エステルもまた用いることができる。

【0196】炭化水素油と合成油との混合物もまた有用である。例えば、1.0~2.5重量百分率の水素化1-デセニ三量体と7.5~9.0重量百分率の150SUS(100°F)歯油との混合物は潤滑油のすぐれた

基剤となる。

【0197】添加剂の濃縮物もまた本発明により得られる。本発明の濃縮物は約90~100重量百分率の潤滑粘度保持潤滑油と約10~90重量百分率の本発明複合添加剤を通常包含する。典型的には、濃縮物は出荷および貯蔵の際に扱いやすくするに十分な希釈剤を含む。濃縮物に対する好適な希釈剤は不活性な希釈剤、望ましくは、潤滑粘度の油を包含し、そのため濃縮物は潤滑油組成物を調製するために潤滑油と容易に混ぜ合わされるようになっている。希釈剤として用いられるに好適な潤滑油は典型的には100°F(38°C)において約3.5~約500セーバルトユニバーサルセカンド(SUS)の範囲の粘度を有している。もっとも潤滑油粘度の油も用いることができる。

【0198】本処方に存在してもよい他の添加剤は錯防止剤、泡防止剤、腐食防止剤、金属不活性剤、流動点低下剤、耐酸化剤、および多くの他の周知の添加剤を包含する。

【0199】本発明によって得られる変性こはく酸イミドを油圧流体、船用クランクケース潤滑剤および類似物の分散清浄剤として用いることもまた考慮されている。そのように用いられる時にはこの変性こはく酸イミドは油に対して約0.1~1.0重量百分率の割合で添加される。望ましくは、0.5~5重量百分率の割合である。

【0200】燃料中に用いられる時、所望の清浄力を達成するために必要な添加剤の適当な濃度は、用いられる燃料の型、他の清浄剤または分散剤または他の添加剤などの存在などを含む多くの因子に支配される。しかし一般的には、そして特に所望の態様においては、基材燃料中の添加剤の濃度範囲は、基材燃料当りこの変性こはく酸イミドが1.0~1.0,000重量ppm、望ましくは3.0~2.0,000重量ppm、そして最も望ましくは3.0~7.000重量ppmである。もし他の清浄剤が存在するならば、より少量の変性こはく酸イミドを用いてよい。

【0201】本発明によって得られる変性こはく酸イミド添加剤は約150°F~400°Fの範囲の沸点を有する不活性、安定親油性有機溶媒を用いて燃料濃縮物として処方することができる。望ましくは脂肪族または芳香族炭化水素溶媒が用いられる。ベンゼン、トルエン、キシレンまたは高沸点の芳香族油または芳香族うすめ剤のようなものである。炭化水素溶媒に併せて用いて、イソブロノール、イソブチルカルビノール、n-ブタノールおよび類似物のような炭素原子約3~8個の脂肪族アルコールもまた燃料添加剤とともに用いて好適である。濃縮燃料として添加剤の量は通常少なくとも1.0重量百分率で一般には7.0重量百分率を越えず、望ましくは1.0~2.5重量百分率である。以下の実施例は本発明を特定的に説明するために提供される。こ

彼らの実施例および説明は本発明の範囲を限定するようには理解されるべきではない。

## 【0202】

## 【実施例】

## 【実施例1】

攪拌機、ディーンースターク捕集器、凝縮器、および窒素入口が取付けられた5リットルの反応フラスコに200.0gのこはく酸イミド分散剤組成物〔ボリソブチニル無水こはく酸（ボリソブチニル基は数平均分子量約9500を有す）1モルとテトラエチレンペンタアミン0.5モルとを反応させ、次いで希釈油で約50%の活性物に希釈し、AV=27.5を有する物質を得ることによって調製された〕1500.0gを仕込んだ。このこはく酸イミドを170°Cに加温し、エチレンカーボネート171.1gを約5分間に亘って添加した。この反応混合物を170°C、N<sub>2</sub>下で4時間攪拌し、AV=15.5を有しNを1.40%含む製品1605.5gを得た。

## 【0203】実施例2

2リットルの反応フラスコに、実施例1に記載のこはく酸イミド分散剤組成物200.0gとエチレンカーボネート35.2gを添加した。混合物を攪拌し、4時間、N<sub>2</sub>下で150°Cに加熱した。生成物を次いで冷却し、希釈剤400.0gで希釈し、200°C、10mmHgにてストリップした。AV=25.5、4を有しNを2.13%含む有する製品204.8gを回収した。

## 【0204】実施例3

500ミリリットル反応フラスコに、こはく酸イミド分散剤組成物〔ボリソブチニル無水こはく酸（ボリソブチニル基は数平均分子量約9500）1モルとテトラエチレンペンタアミン0.87モルとを反応させ、次いで希釈油で約50%活性物になるよう希釈し、AV=46.3mg KOH/gを有する物質を得ることによって調製されたもの〕100.0gとを仕込んだ。こはく酸イミドを150°Cまで加温し、エチレンカーボネート29.9gを添加し、混合物を4時間N<sub>2</sub>下で150°Cにて加熱した。生成物を次いで冷却し、芳香族油、パラフィン油およびナフテン油の混合物である250炭化水素うすめ液で希釈し、175°C、13mmHgでストリップした。AV=24.3を有しNを1.74%含む製品117.5gを回収した。

## 【0205】実施例4

3リットル反応フラスコにこはく酸イミド分散剤組成物〔ボリソブチニル無水こはく酸（ボリソブチニル基は数平均分子量約9500を有す）1モルとテトラエチレンペンタアミン0.5モルとを反応させ、次いで希釈油で約50%の活性物に希釈し、AV=27.5を有する物質を得ることによって調製される〕1500.0gを仕込んだ。このこはく酸イミドを170°Cに加温し、エチレンカーボネート171.1gを約5分間に亘って添加した。この反応混合物を170°C、N<sub>2</sub>下で4時間攪拌し、AV=15.5を有しNを1.40%含む製品1605.5gを得た。

## 【0206】実施例5

3リットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物170.0gを仕込んだ。このこはく酸イミドをN<sub>2</sub>下、170°Cまで加温し、エチレンカーボネート88.5gを添加した。反応混合物を170°Cにて4時間攪拌、加熱した。AV=16.0を有し、Nを1.32%含む製品1702.5gを回収した。

## 【0207】実施例6

20 500ミリリットルの反応フラスコに実施例5の製品100.0gを仕込んだ。この分散剤を60°Cまで加温し、そこにホウ酸6.2gを添加した。反応混合物を攪拌し、160°CにてN<sub>2</sub>下2時間加熱した。次いで175°C、約80mmHgにてストリップした。AV=15.8を有し、1.26%のNと1.01%のBを含む製品101.6gを回収した。

## 【0208】実施例7

500ミリリットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物100.0gとプロビレンカーボネート5.91gを仕込んだ。反応混合物を150°CにてN<sub>2</sub>下4時間攪拌し加熱した。次いで反応生成物を冷却し、350うすめ液で希釈し、175°C、約100mmHgでストリップした。AV=21.9を有しNを1.31%含む製品102.6gを回収した。

## 【0209】実施例8

500ミリリットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物150.0gとキシレン150mlを仕込んだ。反応混合物を還流し、64°Cでキシレン20mlと混合したエチレンカーボネート17.1gを添加した。混合物をN<sub>2</sub>下で4時間還流した。次いで170°C、50mmHgにてストリップした。AV=23.5を有し、Nを1.46%含む製品157.8gを回収した。

## 【0210】実施例9

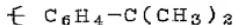
500ミリリットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物150.0gを仕込んだ。こはく酸イミドを170°Cに加温し、次いでエチレンカーボネート17.1gを65分間に亘って添加した。反応混合物をさらに3時間170°C N<sub>2</sub>下で攪拌、加熱した。AV=15.9を有し、1.40%のN<sub>2</sub>を含む製品161.6gを回収した。

- 47
- 【0211】実施例10  
1リットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物500gを仕込んだ。この物質を次いで17°C、5mmHgでストップし同伴水1.5gを除去した。次いでエチレンカーボネート56.8gを2分間にわたって添加し、反応混合物を170°C N<sub>2</sub>下で4時間攪拌加熱した。AV=1.4.2を有し1.36%のNを含む製品53.5.7gを回収した。
- 【0212】実施例11  
5リットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物2800gとエチレンカーボネート493gとを仕込んだ。次いでこの反応混合物を150°C N<sub>2</sub>下で4時間攪拌加熱した。生成物を冷却し4500うすめ液600mlで希釈し、210°C 10mmHgまでストップした。AV=1.2.3を有し、1.25%のNを含む製品2952gを回収した。
- 【0213】実施例12  
500ミリリットル反応フラスコにポリイソブチニル無水こはく酸（ポリイソブチニル基は数平均分子量約950を有する）約50%希釈油溶液264gとデトラエチレンペントアミン（ポリアミンの混合物を含有する市販製品）11.8gとを仕込んだ。この反応混合物を窒素下で153°Cに加熱し、1時間攪拌した。次いで16.5gのエチレンカーボネートを添加し、加熱攪拌をさらに2時間続けた。AV=2.1.9を有し、1.48%のNを含む物質276gを回収した。
- 【0214】実施例13  
攪拌機、ディーンースターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml 3ロフラスコにエチレンジアミン6.2gを仕込んだ。60°Cで攪拌しながらドゼニル無水こはく酸（分子量=266）をゆっくり1時間にわたって滴下した。次いでこの混合物を118°Cにて30分間還流し、然るのちに過剰のエチレンジアミンを160°Cで3時間にわたって蒸留分離した。この混合物にエチレンカーボネート（分子量=88）8.8gを添加した。系を次いで160°Cで3時間加熱した。AV=4.0およびN=7%を有する製品40.7gを回収した。
- 【0215】実施例14  
攪拌機、ディーンースターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml 3ロフラスコにドゼニル無水こはく酸（分子量=266）26.7gを仕込んだ。120°Cに加熱後デトラエチレンペントアミン（分子量=189）9.5gを30分間にわたって添加した。この混合物を170°Cで3時間加熱攪拌した。この混合物にエチレンカーボネート（分子量=88）23.1gを添加した。AV=7.3およびN=6.09%の製品43.2gを回収した。
- 【0216】実施例15  
攪拌機、ディーンースターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml 3ロフラスコにポリブチニル無水こはく酸（平均分子量=430）の37%油中溶液68gを仕込み、デトラエチレンペントアミン（分子量=189）9.5gを30分間にわたって添加した。この混合物を170°Cで3時間加熱攪拌した。この混合物にエチレンカーボネート（分子量=88）26.4gを添加した。この系は170°Cで3時間攪拌した。AV=4.5およびN=3.8%の製品90.5gを回収した。
- 【0217】実施例16  
攪拌機、ディーンースターク捕集器、凝縮器、および窒素入口を備えた500ml 3ロフラスコにポリブチニル無水こはく酸（平均分子量=1050）の50%油溶液250gを仕込んだ。Dow E-100\*\*重質ポリアミン（平均分子量303で、ダウケミカルコンパニー、ミッドラン、ミシガン州から市販されている）17.9gを30分間にわたって添加した。その混合物を170°Cで3時間加熱攪拌した。この混合物にエチレンカーボネート52gを添加した。この系を160°Cで4時間攪拌した。AV=27.1およびN=1.9%の製品29.6g、5gを回収した。
- 【0218】実施例17  
攪拌機、ディーンースターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml 3ロフラスコにポリブチニル無水こはく酸（平均分子量=1400）の50%油溶液140gを仕込んだ。デトラエチレンペントアミン（分子量=189）4.75gを30分間で添加した。その混合物を170°Cで3時間加熱攪拌した。この混合物にエチレンカーボネート（分子量=88）13.2gを添加した。この系を3時間170°Cで攪拌した。AV=1.3およびN=1.2%の製品143.6gを回収した。
- 【0219】実施例18  
攪拌機、ディーンースターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml 3ロフラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物100gと1.3ジオキサン-2-オノン3.2gを仕込んだ。その混合物をN<sub>2</sub>下3時間165°Cで加熱した。冷却後回収した製品はAV=1.8.1を有した。同様に、実施例1～11で用いられたこはく酸イミドの代りに他のポリアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを用いて、本発明に有用な特性こはく酸イミドを製造することができる。好適なこはく酸イミドの例は、ポリイソプロペニル無水こはく酸かポリイソブチニル無水こはく酸かビスマミノブロビルエチレンジアミンとの反応生成物および水素化ポリイソブチニル無水こはく酸とデトラエチレンペントアミンとの反応生成物を包含する。
- 【0220】実施例19  
500ml 3ロフラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物3.3gとペンタエリスリトールを過剰のジエチルカーボネートと炭酸カリの触媒的量の存在下に反応させることによって調製されたペンタエリスリト

ルカーボネット (スピロ [1, 3-オキサ-2-シクロヘキサン] 5, 5'-1', 3'-オキサ-2'-シクロヘキサン) ) 4 6 g を仕込んだ。系はN<sub>2</sub>、下175°Cまで6時間半搅拌加熱し、AV=1.2、6を有する製品138 g が生成した。

#### [0221] 実施例20

500 ml の3ロフラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物100 g を仕込んだ。系を100°Cに加熱し、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オノンと5-ヒドロキシ-1, 3-ジオキサン-2-オノン (グリセロールジエチルカーボネットの当量と炭酸カリの触媒的量の存在下に反応させ得られた生成物を精製せずに調製されたもの) との混合物7, 6 4 g を添加した。系をN<sub>2</sub>、下165°Cまで3時間搅拌加熱し、N% = 1. 48を有する製品104. 7 g が生成した。同様に、上記の実施例における手順に従って以下の環式カーボネットはエチレンカーボネット (1, 3-ジオキソラン-2-オノン) を置換して本発明に有用な変性をこはく酸イミド生成させることができる。4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オノン; 4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オノン; 4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オノン; 4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オノン; 4-メチル, 5-エチル-1, 3-デオキソラン-2-オノン; 4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オノン; 4-n-ブロビル-1, 3-ジオキソラン-2-オノン; 4, 4-ジエチル-1, 3-ジオキソラン-2-オノン; 1, 3-ジオキサン-2-オノン; 4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン; 5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン; 5-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン; 5, 5-ジエチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン; 5-メチル-5-n-ブロビル-1, 3-ジオキサン-2-オノン; 4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン; 4, 4, 6-トリメチル-1, 3-ジオキサン-2-オノン及びスピロ [1, 3-オキサ-2-シクロヘキサン] -5, 5'-1', 3'-オキサ-2'-シクロヘキサン] \*



[0227] と分子量=20, 000~25, 000を有するポリカーボネット樹脂 (アルドリッヂ (Aldrich) ケミカル社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州からアルドリッヂNo. 78, 162~5として市販) 1. 3 g を仕込んだ。この混合物を窒素下で150°Cまで5時間加熱した。回収した製品はAV=2.5. 3 mg KOH/g の値を有した。

#### [0228] 実施例25

250 ml の3ロフラスコに実施例4のビスこはく酸イ

#### \* [0222] 実施例21

直鎖ポリエチレンカーボネットを米国特許第3, 248, 414号に従って調製した。搅拌機付鋼製オートクレーブにエチレンゴリコール12. 4 g、エチレンカーボネット274 g、および炭酸カリ0. 4 g を仕込んだ。温度を200°Cまで上げ、その温度に24時間維持した。容器の圧力は155 ps i から1300 ps i まで上昇し、少なくとも反応の最後の5時間は1300 ps i で一定であった。反応温度を115~120°Cに低下させ、反応ガスを放出した。反応物を次いで真空下で165~170°Cまでストリップし、過剰のエチレンカーボネットを除去した。ヒドロキシ値15.7を有し、CO<sub>2</sub>を14. 9重畳パーセント含む製品158. 9 g を回収した。

#### [0223] 実施例22

500 ml の3ロフラスコに実施例3のモノこはく酸イミド分散剤組成物80 g と実施例2のポリカーボネット20. 8 g を仕込んだ。その混合物を窒素下4時間160°Cで搅拌加熱し、その結果混合物のAVは3.9. 20 8から33. 8 mg KOH/g へと低下した。混合物を次いでさらに5時間180°Cで加熱したところ、AVは28. 7 mg KOH/g へと低下した。この混合物を最終的には200°Cで2時間半搅拌加熱し、AV=28. 4 mg KOH/g を有する製品を得たが、赤外線分析によれば未反応カーボネットは存在しなかった。

#### [0224] 実施例23

500 ml の3ロフラスコに実施例4のビスこはく酸イミド分散剤組成物100 g 、実施例2のポリカーボネット1. 1, 8 g およびP-ジオキサン180 ml を仕込んだ。その混合物を1時間還流し、次いでP-ジオキサンが蒸留で除去した。残りの反応混合物は窒素下で5時間180°C加温し、次いで5時間半220°Cで温めた。AV=17. 6 mg KOH/g を有する製品を回収した。

#### [0225] 実施例24

250 ml の3ロフラスコに実施例4のビスこはく酸イミド分散剤組成物4.6. 4 g と一般式

#### [0226]

#### [化54]



ミド分散剤組成物4.6. 4 g と実施例24に記載のポリカーボネット樹脂5. 1 g を仕込んだ。混合物を3時間半150~160°Cに窒素下で加熱し、次いで、さらに1時間半180~190°Cに加熱された未反応ポリカーボネット樹脂3. 15 g を回収した。製品は1. 42%のNを含み、AV=16. 4 mg KOH/g を有した。

#### [0229] 実施例26

500 ml の3ロフラスコに実施例24に記載のポリカ

一ポネート 5. 1 g と P-ジオキサン 100 g を仕込んだ。すべての樹脂が溶解するまで溶媒を還流した。実施例 4 のビスコはく酸イミド分散剤組成物 4. 4 g を次いで添加し、還流がさらに 2 時間続いた。次いで反応混合物をストリップし、ジオキサンを除去し、N<sub>2</sub> 下で 3 時間 180 ~ 190 °C で加熱した。製品は 1. 32 % の N を含み、AV = 1.0. 0 mg KOH/g を有した。

#### 【0230】 実施例 27

3 リットルの 3 口フラスコにビスコはく酸イミド(ポリイソブチニル基が平均分子量 950 を有するポリイソブチニル無水こはく酸 2 モルを、テトラエチレンベンタアミン 1 モルと反応させ、次いで希釈油で約 50 % 活性物に希釈し、AV = 2.7. 5 を有する物質を得ることによって調製したもの) 1700 g を仕込んだ。ビスコはく酸イミドを窒素雰囲気下で 170 °C にしてエチレンカーボネート 8.5 g を約 3 分間にわたって添加した。混合物を 170 °C で 4 時間攪拌した。1. 32 % の窒素を含み AV = 1.5. 7 mg KOH/g を有する製品 1762 g を回収した。

#### 【0231】 実施例 28

500 ml の 3 口フラスコに実施例 27 の製品 132.6 g とポリイソブチニル無水こはく酸(分子量 = 1050) 7.6. 5 g を仕込んだ。この混合物を 160 °C で窒素下で 2 時間攪拌加熱した。0. 85 % の N を含有し、AV = 8.4 を有する製品 209.2 g を回収した。

#### 【0232】 実施例 29

3 リットルの 3 口フラスコに実施例 27 のビスコはく酸イミド分散剤組成物 1500 g を仕込んだ。このこはく酸イミドを窒素雰囲気中で 170 °C まで加温しエチレンカーボネート 171 g を 8 分間にわたって添加した。この混合物を 170 °C で 4 時間攪拌した。1. 41 % の N を含み、AV = 1.5. 5 mg KOH/g を有する製品 1605 g を回収した。

#### 【0233】 実施例 30

500 ml の 3 口フラスコに実施例 29 の製品 197.2 g とポリイソブチレン無水こはく酸(分子量 = 1050) の約 50 % 油溶液 4.0. 8 g を仕込んだ。混合物を 170 °C に加温し窒素雰囲気下 3 時間攪拌した。N を 1. 17 % 含み AV = 1.1. 5 mg KOH/g を有する製品 240 g を回収した。

#### 【0234】 実施例 31

500 ml の 3 口フラスコに実施例 29 の分散剤 26.3. 2 g とポリイソブチニル無水こはく酸(分子量 = 1050) の約 50 % 油溶液 7.6. 5 g を仕込んだ。混合物を窒素下 160 °C で 2 時間攪拌加熱した。AV = 1.0. 8 mg KOH/g を有する製品 339 g を回収した。

#### 【0235】 実施例 32

500 ml の 3 口フラスコに実施例 29 の製品 197.50

2 g とポリイソブチニル無水こはく酸(分子量 = 1050) の約 50 % 油溶液 8.1. 6 g を仕込んだ。混合物を窒素下 170 °C で 3 時間攪拌加熱した。回収した製品 279.2 g は N を 0. 98 % 含み AV = 1.0. 1 mg KOH/g を有した。

#### 【0236】 実施例 33

500 ml の 3 口フラスコに実施例 27 のビスコはく酸イミド分散剤組成物 150 g を仕込んだ。このこはく酸イミドを窒素下 150 °C に温め、エチレンカーボネート 25.6 g を添加した。混合物を 4 時間 150 °C に攪拌加熱し、150 ml のキシレンを次いで添加し、生成物を 170 °C. 50 mmHg で 30 分間ストリップした。1. 38 % の N を含み、AV = 1.4. 4 mg KOH/g を有する製品 165.1 g を回収した。

#### 【0237】 実施例 34

500 ml の 3 口フラスコに実施例 33 の製品 126.8 g と、ポリイソブチニル無水こはく酸(分子量 = 1050) の約 50 % 油溶液 7.6. 5 g を仕込んだ。混合物を窒素下に置き 160 °C で 2 時間加熱攪拌した。N を 0. 86 % 含み、AV = 7. 7 mg KOH/g を有する製品 203.3 g を回収した。

#### 【0238】 実施例 35

500 ml の 3 口フラスコに実施例 27 のビスコはく酸イミド分散剤組成物 100 g を仕込んだ。このこはく酸イミドを 160 °C まで窒素下で温めプロピレンカーボネート 6.7 g を添加した。混合物を 160 °C で 4 時間加熱攪拌した。ポリイソブチニル無水こはく酸(分子量 = 1050) 6.7. 3 g を次いで添加し、さらに 2 時間 160 °C で混合物を攪拌した。0. 87 % の N を含み AV = 7. 2 mg KOH/g を有する製品 172.6 g を回収した。

#### 【0239】 実施例 36

3 リットルの 3 口フラスコにモノコはく酸イミド(イソブチニル基が数平均分子量 = 950 を有しており、2.06 % の N を含み、AV = 4.5. 1 を有しているポリイソブチニル無水こはく酸 1 モルを 0. 87 モルの TEP A と反応させることによって調製されたもの) の約 43 % 油溶液 1500 g を仕込んだ。このこはく酸イミドを窒素下で 170 °C に温め、エチレンカーボネート 149.6 g を添加した。混合物を 170 °C で 2 時間攪拌した。N を 1. 97 % 含み AV = 2.6. 0 mg KOH/g を有する製品 1551 g を回収した。

#### 【0240】 実施例 37

500 ml の 3 口フラスコに実施例 36 の製品 177.7 g とポリイソブチニル無水こはく酸イミド(分子量 = 1050) の約 50 % 油溶液 204.0 g を仕込んだ。この混合物を窒素下で 160 °C に温め、2 時間攪拌した。N を 0. 82 % 含み、AV = 1.0. 3 mg KOH/g を有する製品 381.6 g を回収した。

#### 【0241】 実施例 38

53

500 ml の3ロフラスコに実施例3のモノこはく酸イミド分散剤組成物100 gを仕込んだ。このこはく酸イミドを窒素下で160°Cに温め、エチレンカーボネート21.1 gを添加した。混合物を160°Cで4時間攪拌し、さらにそれにポリイソブチニル無水こはく酸(分子量=1050)の約50%油溶液122.4 gを添加した。加热をさらに2時間続けた。Nを0.92%含み、AV=1.0.5 mg KOH/gを有する製品232 gを回収した。

## 【0242】 実施例39

窒素入口、機械的攪拌機、および供給漏斗を備えた500 ml、3ロフラスコに実施例3のモノこはく酸イミド分散剤組成物150 gとジエチルカーボネート20.9 gを仕込んだ。反応系を6時間160°Cに加热した。温度を175°Cへ上昇させ、次いで反応系を真空中でストリップし、揮発分とある程度の希釈油を除去した。AV=4.2.2を有する製品150.5 gを回収した。赤外線スペクトルは $1710\text{ cm}^{-1}$ から $1690\text{ cm}^{-1}$ までの間のカーバメートとこはく酸イミド帯を示した。

## 【0243】 実施例40

攪拌機と供給漏斗を備えた窒素下の100 ml フラスコに、実施例2のビスこはく酸イミド分散剤組成物5 gを仕込んだ。メチルクロロホーメート約1.5 gを25°C乃至30°Cの温度で反応系へ1時間にわたってゆっくり滴下した後、赤外線分析は未反応クロロホーメートの存在を示した。反応は発熱反応であり、系を45°Cから75°Cへ1時間加热し、次いで冷却し、さらに芳香族、パラフィンおよびナフテン油の混合物である250炭化水素うすめ液を添加した。この有機物溶液を塩水で洗浄し、塩化炭化水素および未反応クロロホーメートを除去し、次いでストリップしAV=5.42を有するビスこはく酸イミドのメチルカーバメート誘導体を得た。

## 【0244】 実施例41

3リットル、3ロフラスコに実施例3のモノこはく酸イミド分散剤組成物1250 gを仕込んだ。然る後に(1-テトラデカノールをホスゲンと反応させることによって調製された)テトラデシルクロロホーメート27.6 gを20°C乃至25°Cの温度で反応系へゆっくり添加した。反応系をこの温度で2時間攪拌し、その後反応液を芳香族、パラフィンおよびナフテン油の混合物である250うすめ液に加えた。この有機液を塩水で洗浄し、次いで揮発物を除くためにストリップし、テトラデシルカーバメート官能性を含む分散剤製品を得た。

## 【0245】 実施例42

5リットルの3ロフラスコに実施例3のモノこはく酸イミド分散剤組成物1250 gを仕込んだ。然る後に(1-エニコサノールをホスゲンと反応させて調製された)エニコシルクロロホーメート1440 gを20°C乃至25°Cの温度で反応系にゆっくり添加した。反応系はこの温度で3時間攪拌し、その後で芳香族、パラフィ

10

ン、およびナフテン油の混合物である250炭化水素うすめ液に反応液を加えた。有機液を塩水で洗浄し、次いで揮発物を除去するためにストリップし、エイコシルカーバメート官能性物質を含む分散剤製品を得た。

## 【0246】 実施例43

エチレングリコールモノ-トリクロロアセテートの調製 窒素入口管、機械的攪拌機、およびディーン-スターク捕收器を備えた3ロフラスコにエチレングリコール37.2 g(0.6モル)とトリクロロ酢酸9.0 g

(0.3モル)とを加えた。この混合物を150°Cで3.5時間加热した。水を反応混合物から留出させ、ディーン-スターク捕收器に集めた。冷却後、粗混合物を塩化メチレン150 ml中に溶解させ、氷水150 mlで3回洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、過濾した。溶媒を真空中に除去し、モノ-トリクロロアセテートが主製品として得られた。

【0247】 上記の手順と同様なやり方で調製したエチレングリコールモノ-トリクロロアセテートの試料をTLC(薄層クロマトグラフィー)にかけた。TLCによると、展開溶媒としてエチルアセテート/石油エーテル1/5および視覚化のためのジクロメトーステンを用いることによってモノ-トリクロロアセテートはR<sub>f</sub>=0.33を有しビス-トリクロロアセテートはR<sub>f</sub>=0.67を有している。

【0248】 モノ-トリクロロアセテートの試料をシリカゲルクロマトグラフィーによって精製した。粗物質(90.8 g)をシリカゲル484 g充填のカラムにかけ、5%エチルアセテート/ヘキサンで溶出させた。モノ-トリクロロアセテートはこの溶媒系でR<sub>f</sub>=0.25を有し、58.2 gがシングルスポット物質として得られた。赤外分析IRは $3400\text{ cm}^{-1}$ にヒドロキシ基、 $1765\text{ cm}^{-1}$ にカルボニル基を示す。核磁気共鳴分析、NMR(CDCl<sub>3</sub>)はデルタ3.35で1H(-OH)、デルタ4.0で2H(-CH<sub>2</sub>-O-)そしてデルタ4.55で2H(C-O-O-CH<sub>2</sub>-C-)を示す。ビス-トリクロロアセテートもシリカゲルクロマトグラフィーによって純粋に得られた。IRは $1770\text{ cm}^{-1}$ でカルボニル基を示し、ヒドロキシ基は検出されなかった。NMR(CDCl<sub>3</sub>)はデルタ4.75にて4H(-CH<sub>2</sub>-O-)のみを示した。

## 【0249】 実施例44

エチレングリコールモノ-トリクロロアセテートのクロロホーメートの調製

エチレングリコールモノ-トリクロロアセテート14.5 g、0.07モルをトルエン100 ml中に溶解し、過剰のホスゲンを数時間溶液中を注意深く通過させた。

(反応はよく通気された覆いの中で行い、未反応ホスゲンおよびHClガスを除去するためにKOH洗浄器を用いた)。反応は出発物質がすべてなくなるまでTLCで計測した。反応終了後、窒素ガスを溶液中に気泡状に通

40

50

し、未反応のホスゲンを除去した。クロロホーメートを含有するトルエン溶液は以降の反応に用いることができた。

【0250】エチレングリコールモノートリクロロアセテートのクロロホーメートの試料を上記に略々記載された手順に準じて調製し、TLCにかけた。クロロホーメートはエチルアセテート／ヘキサン=1/3を溶媒として用いると（ジクロメートによる視覚化） $R_f = 0.6$ にてTLCにおいて新しいシングルスポットとして現われる。クロロホーメート／トルエン溶液の一部をストリップした。 $I.R$ は $1770\text{ cm}^{-1}$ にカルボニル（トリクロロアセテートおよびクロロホーメート）を示し、ヒドロキシ基は示さなかった。NMRはデルタ4.7に広い4H singletを示した。

#### 【0251】実験例45

ヒドロキシエチルカーバメート変性こはく酸イミド、保護クロロホーメートのビスこはく酸イミドとの反応

(a) エチレングリコールモノートリクロロアセテートのクロロホーメート、3.9g (0.0144モル) をトルエン20m1中に溶解した。ビスこはく酸イミド分散剤組成物（ポリイソブチニル基が数平均分子量約950を有するポリイソブチニル無水こはく酸1モルをテトラエチレンベンシアミン0.5モルと反応させ、次いで希釈して希釈浴中約50%の活性物とし、 $A.V = 2.9$ 、7および塩素含有量1.51%なる物質を得ることによって調製されたもの) 20.3gをトルエン25m1中に溶解した。両波とも塩水－水浴を用いて0℃以下（約-2℃）に冷却した。液を次いで機械的攪拌機および乾燥管が取付けた500m1フラスコへ一緒にそそいだ。反応液を強い攪拌で混ぜあわせ、0℃以下で40分間維持し、ついで室温まで戻した。

【0252】(b) 室温で数時間攪拌後、反応液55m1をトリクロロアセテート基を除くために分離ロート中のヘキサン130m1および1N NaOH 55m1中に加えた。この混合物は間欠的に30分間振った。相分離後、有機層を塩水で数回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ストリップし、 $A.V = 1.8$ 、4を有する標題の製品を得た。この物質の赤外線スペクトルは $3400\text{ cm}^{-1}$ にヒドロキシ基帶および $1710\text{ cm}^{-1}$ から $1690\text{ cm}^{-1}$ にこはく酸イミドおよびカーバメート帶を含んでいた。

【0253】(c) 別法としては、トリクロロアセテル基は以下のようにして除去することができる。

上記の(a)からの試料5m1をヘキサン10m1とジエチルアミン約0.25m1中に加えた。然る後に、この溶液を一夜室温で50m1フラスコ中で攪拌し、次いで40分間40℃まで加热し、さらに室温で2時間続けた。別部分をついで除去し、ストリップした。この試料の赤外線分析の示したところによれば、トリクロロアセチル基は除去されていた。反応混合物を次

いで塩水で数回洗浄し真空中でストリップし上記(b)で製造されたものと全く同一な製品を得た。

#### 【0254】実験例46

(a) エチレングリコールモノートリクロロアセテートのクロロホーメート、1.7gを25m1のトルエン中に溶解した。（ドデシニル無水こはく酸1モルをエチレントリアミン0.5モルと反応させてビスこはく酸イミド生成することによって調製された）ビスこはく酸イミド3.8gをトルエン35m1中に溶解した。両波とも塩水－水浴を用いて0℃以下（約-2℃）に冷却した。これらの液を機械的攪拌機および乾燥管を備えたフラスコと一緒に流し込んだ。反応混合物を強い攪拌で混合し、0℃以下に40分間保ち次いで室温まで戻した。反応完結後、反応液を真空中でストリップし、粗製品を得た。この製品をシリカガル80g、展開溶媒としてアセテート／ヘキサン比1:1を用いるカラムクロマトグラフィーによって精製し、ビスこはく酸イミドのトリクロロアセチルエチルカーバメート3.7gを回収した。赤外分析は $1770\text{ cm}^{-1}$ にトリクロロアセチル基帶、 $1710 - 1690\text{ cm}^{-1}$ にこはく酸イミドとカーバメート帶を示した。

【0255】(b) 上記(a)の製品1gを、トリクロロアセテート基を除くためにヘキサン20m1と1N NaOH 1m1へ加えた。混合物を間欠的に混合した相分離後、有機層を塩水で数回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ストリップし、標題の化合物を得た。

#### 【0256】実験例47

グリセロールジー（トリクロロアセテート）の調製

窒素入口管、機械的攪拌機およびディーン・スターク捕収器を備えた3ロフラスコにグリセロール92gとトリクロロ酢酸32.6gを加えた。この混合物を150℃で3.5時間加熱した。水を反応混合物から留出させ、ディーン・スターク捕収器に集めた。冷却後、粗混合物を塩化メチレン150m1中に溶解し、氷水150m1で3回洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、溶媒を真空中で除去し、生じたグリセロールのジ（トリクロロアセテート）をシリカガルを用いるカラムクロマトグラフィーによって精製した。

#### 【0257】実験例48

グリセロールジー（トリクロロアセテート）クロロホーメートの調製

グリセロールジー（トリクロロアセテート）36.1gをトルエン200m1中に溶解し、過剰ホスゲンを数時間この溶液に注意深く通過させた（反応はよく通気しないの中で行ない、未反応ホスゲンとHClガスを除去するためにKOH洗浄器が用いた）。反応は出芽物質がすべてなくなるまでTLCで計測した。反応完結後、溶液中に窒素を気泡状に通し未反応ホスゲンを除去し、標題の製品を含むトルエン溶液を得た。

## 【0258】実施例4.9

グリセロール ジー（トリクロロアセテート）のクロロホーメートをトルエン200ml中に溶解した。モノこはく酸イミド分散剤組成物（ポリイソブチニル基が数平均分子量約50を有するポリイソブチニル無水こはく酸1モルをテトラエチレンベンタアミン0.87モルと反応させ、次いで希釈して希釈油中の約50%活性物とすることによって調製されたもの）300gをトルエン200mlに溶解させた。両液は水の入った塩水浴を用いて0°C以下（約-2°C）に冷却した。機械的攪拌機および乾燥管を備えた2リットルフラスコにこれらの液と一緒に流し込んだ。反応液を強い攪拌で混合し、0°C以下で40分間保持し、次いで室温に戻した。数時間室温で攪拌後、反応混合物65mlをトリクロロアセテート基を除去するために分離漏斗中のヘキサン130mlと1規定NaOH65mlに加えた。混合物を間欠的に30分間攪拌した。相分離後、有機層を塩水で数回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、ストリッピング、モノこはく酸イミドのジヒドロキシプロビルカーバメート誘導体を得た。

## 【0259】実施例5.0

窒素吸入管、機械的攪拌機およびディーン・スター捕収器が備えた30リットルフラスコに、ポリエチレングリコール（平均分子量=6000-ウイヨンシンシン州、ミルウォーキー、アルドリッヂ ケミカル カンパニーからアルドリッヂ20, 240-1として市販）3.6gとトリクロロ酢酸4.9gを加えた。混合物を150°Cで3.5時間加熱した。水を反応混合物から留出させ、ディーン・スター捕収器に集めた。冷却後、粗混合物を塩化メチレン150ml中に溶解し、氷水150mlで3回洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、溶媒を除去し、ポリエチレングリコールモノトリクロロアセテートを得、シリカゲルを用いるカラムクロマトグラフィーによって精製した。

【0260】実施例4.4, 4.5, 4.6, 4.8および4.9に略記された手続きに従って、ポリエチレングリコール<sup>\*</sup>

\* モノトリクロロアセテートのクロロホーメートを調製し、次いで、本発明のこはく酸イミドと反応させ、さらに保護基が取りはずされて、塩基性窒素の一つ以上がヒドロキシボリオキシエチレンカーバメートへ転化されたこはく酸イミドが生成した。

【0261】実施例4.3-5.0の手順に従ってエチレングリコールを以下のアルキレングリコールで置換することができます：1, 3-プロピレングリコール；1, 3-ブタンジオール；1, 4-ブタンジオール；1, 5-ペントアンジオール；1, 6-ヘキサンジオール；1, 9-ノナンジオール；1, 10-デカンジオール；1, 2-オクタデカンジオール；1, 2-ヘキサンデカンジオール；ベンタエリスリトルヒドロキシエチレン。

## 【0262】実施例5.1

本発明の異った変性こはく酸イミドを含有する処方油を（ASTMのキャンディディット（candidate）テストに従って）シーケンスV-D試験法で試験した。この方法はフォード2, 3リットル、4気筒ピント（Pinto）エンジンを用いた。この試験方法は低速、低温の「発進と停止」の市内走行と普通の高速道路走行との組合せを特徴とする苛酷な野外試験走行の型を模擬したものである。油の添加剤の有効性は、0から10段階でスラッシュおよびワニス沈積物に対する保護性の度合いで測定した。0は真黒で10はワニスまたはスラッシュ沈積がないことを示す。結果を表Iに示した。

【0263】こはく酸イミド分散剤、過塩基カルシウムフェネート、2, 20ミリモル、過塩基カルシウムスルホネットとして30ミリモル、第一アルギン亜鉛ジチオホスフェートとして0.16%の亜鉛、および非分散性エチレン-プロピレン共重合体VI改良剤を含み、SAE 0W40オイルとなる処方油において諸比較がなされた。

## 【0264】

【表1】

表 I

実施例の6%こはく酸イミドを含む処方油	平均 <sup>†</sup>	平均 <sup>†</sup>
ワニス	スラッシュ	
実施例4の原料こはく酸イミド	4.8	9.5
実施例4	5.6	9.5
実施例5	6.8	9.5
実施例1.1	7.4	9.6
二つの試験結果の平均		

## 【0265】実施例5.2

スパーク点火エンジンには優れた結果を与えるこはく酸イミドも、ジーゼルエンジンには望ましくない性能を与えることがある。しかし、本発明で得られる変性こはく酸イミドは以下に報告されるようにこはく酸イミドに対比されるジーザルエンジン分散特性を有する。変性こは

く酸イミドを含む組成物はキャタピラー1-G2試験法で試験した。この方法では、径5-1/8インチ×行程6-1/2インチを有する1気筒ジーザルエンジンを以下の条件で運転する：タイミング(BTDC度)、8；ブレーキ平均有効圧力(psi)、141；ブレーキ馬力、42；1分間当りBtu, 5850；スピード、1

800 RPM; 空気圧、53インチ水銀(絶対); 入口空気温度、255°F; 出口水温、190°F; および燃料中の硫黄0.4%; 12時間の運転後にそれぞれクラシターケースから十分な量の油を排出し、新しいオイル1クオートを追加する。本発明で得られる変性こはく酸イミドを添加した潤滑油組成物の試験において、1-G2試験は60時間行う。指定時間の終りに、エンジンを分解し清浄性を測定する。これらの結果は以下に報告す\*

試験結果……1-G2 キャタピラー試験 (60時間)		
実施例の6%	頂部溝の充填度%	荷重平均全デメリット(WTD)
分散剤		
実施例1の原料のこはく酸イミド	63±15%	259±51%
実施例 1	67	241
実施例 1	75	289

\* 7つの試験結果の平均

---

#### フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 指示表示箇所  
C10N 40:25

(72) 発明者 テイモシイ アール、アードマン  
アメリカ合衆国カリフォルニア州サンラ  
ファエル、ラスコリングスロード